

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

ČIŠTĚNÍ ENERGOPLYNU Z BIOMASY V KATALYTICKÉM VYSOKOTEPLNÍM FILTRU

SYNGAS CLEANING IN HOT CATALYTIC FILTER

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. MARTIN LISÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. ZDENĚK SKÁLA, CSc.

BRNO 2009

Anotace

Disertační práce je věnována vývoji horkého dolomitického filtru pro čištění plynu vznikajícího při zplyňování biomasy a odpadů. Cílem je vyčištění plynu hlavně od prachu a dehtu, ale také od sloučenin síry a chlóru, aby ho bylo možné používat v kogeneračních jednotkách se spalovacími motory. To by přispělo k rozvoji zplyňovací technologie při decentralizované výrobě elektrické energie a tepla, zejména při stavbě menších jednotek. Konkrétní cíle práce jsou stanoveny v Kap.2.

Od roku 2000 je na VUT v Brně v provozu experimentální fluidní zplyňovací stend Biofluid 100, na kterém je prováděn výzkum zplyňování biomasy a odpadů. Vývoj filtru byl zahájen na základě potřeb a zkušeností, získaných v oblasti zplyňování biomasy a odpadů, během spolupráce VUT v Brně a ATEKO Hradec Králové. K čištění plynu bylo používáno vodní pračky. Tato metoda se však neukázala jako efektivní a vhodná. Na základě těchto poznatků bylo hledáno alternativní řešení. Na základě literární rešerše bylo zvoleno řešení s využitím přírodních katalyzátorů na bázi vápence.

První polovina práce obsahuje literární rešerši dané problematiky. Nejprve je stručně uveden historický vývoj a charakteristika zplyňovacího procesu, včetně základního rozdělení zplyňovacích generátorů. Na tuto část navazují kapitoly zabývající se nečistotami obsaženými v plynu. Nejvýraznějším polutantem – dehtu – je věnována samostatná kapitola. U dehtu je popsán princip jeho vzniku, rozdělení dehtu a stručná charakteristika jeho vlastností a postupy používané pro jeho odstranění. Na tyto kapitoly navazuje stručný přehled požadavků na kvalitu plynu s ohledem na jeho použití v různých aplikacích, s důrazem na kogenerační jednotky. Druhá polovina rešeršní části je věnována metodám odstraňování dehtu z plynu se zaměřením na katalytické metody. Jsou zde uvedeny charakteristické vlastnosti dolomitu, popis kalcinace dolomitu a základní, zjednodušený kinetický model štěpení dehtu při použití dolomitu.

Na základě poznatků získaných z literární rešerše byly navrženy laboratorní a ověřovací zařízení, na kterých byly testovány vlastnosti dolomitu. Jejich popis, stejně jako popis experimentálního stendu Biofluid 100, na kterém se prováděly experimentální práce, je uveden v úvodu experimentální části. V navazující kapitole je popsán kompletní návrh poloprovozního zařízení horkého katalytického filtru. Následuje obecný postup průběhu experimentálních prací, stručná charakteristika používaného paliva a katalytického materiálu. Závěrečnou část práce tvoří vyhodnocení výsledků experimentů, provedených na poloprovozním zařízení. Největší důraz je kladen na účinnost odstraňování dehtu v závislosti na provozní teplotě, množství náplně a použitém materiálu. Dále je zde uveden vliv těchto parametrů na složení plynu a na energetickou náročnost celého procesu za daných podmínek. Stručně je nastíněna možnost autonomního provozu jednotky bez elektroohřevu.

Shrnutí všech důležitých výsledků je uvedeno v závěru, včetně nastínění možností dalšího vývoje horkého dolomitického filtru.

Klíčová slova

zplyňování, dehet, čištění plynu, katalytické metody, dolomit, horký filtr

Anotation

Disertation thesis deals with development of hot dolomite filter for the purposes of cleaning of gas polluted by biomass and waste gasification with ash and tar as well as sulphur and chlorine compounds as main pollutants. Gas is then cleaned so that it can be utilized in cogeneration units with combustion engines. This supports advancement of gasification techniques using decentralized power and heat generation especially for design of small scale units. Concrete aims of this thesis are stated in chapter 2.

Experimental fluid gasification stend Biofluid 100 has been in operations at Brno University of Technology (BUT) since 2000 and it helps research of biomass and waste gasification. Development of the filter initially utilized needs and experience with the utility during cooperation of BUT and ATEKO Hradec Králové. Water scrubber was used for gas cleaning, however, this method proved to be ineffective. Alternative solutions were considered. Based on literature search, natural catalysts with limestone basis were opted.

First part of the thesis presents literature search of this issue. Historic development and description of gasification process are briefly discussed as well as elementary classification of gasification generators. This part is followed by chapters dealing with gas pollutants. Tar – the most significant pollutant – is discussed in a separate chapter which presents tar formation, its classification, characteristics and methods for its removal. Brief summary of requirements on gas properties with respect to its utilization in various applications (especially in cogeneration units) follows. Other part of the literature search part focuses on methods of removal of tar from gas, especially on catalyst methods. Dolomite characteristics, description of dolomite calcination as well as simplified kinetic model of tar cracking using dolomite are presented.

Based on literature search, laboratory and verification equipment was designed for the purposes of dolomite properties testing. Equipment description as well as description of experimental stend Biofluid 100 where the experimental tests were carried out can be found in introduction of the experimental part. This is followed by a complete description of pilot equipment design of hot dolomite filter with general description of experimental work process, brief characteristics of the fuel and catalytic material used. Final part of the work comprises of experiment results that were carried out on the pilot equipment. Focus is on efficiency of tar removal in connection with operation temperature, amount of catalyst and material used. Influence of these parameters on gas composition and energy intensity of the whole process under these conditions is mentioned as well. Possibility of autonomous unit operations without electricity heating is briefly outlined.

Summary of the most significant results including the potential of future hot dolomite filter development is stated the final part of the thesis.

Keywords

gasification, tar, gas cleaning, catalytic methods, dolomite, hot filter

Bibliografická citace

LISÝ, M. *Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 148 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem celou dizertační práci „*Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru*“ vypracoval samostatně. Vycházel jsem pouze ze svých vědomostí a znalostí, odborných konzultací a literatury, jejíž seznam je uveden na konci práce.

.....
podpis

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří se ať už přímo, či nepřímo podíleli na vzniku této práce. V první řadě bych touto cestou rád vzpomněl na doc. . Ing. Ladislava Ochranu, CSc., který byl převážnou dobu mého doktorského studia mým školitelem a má velkou zásluhu na vzniku této práce. Poděkování patří také mému současnému školiteli, řediteli Energetického ústavu, doc. Ing. Zdeňku Skálovi, CSc. za cenné rady, kritické připomínky a veškerou odbornou pomoc a podporu při mé práci. Chtěl bych poděkovat i ostatním pracovníkům Energetického ústavu a Ústavu procesního a ekologického inženýrství za jejich podporu, pomoc a ochotu, za vytvoření příjemného a tvůrčího pracovního prostředí a kvalitního zázemí.

Velké poděkování za pomoc a podporu při práci na společných projektech a provádění náročných experimentů patří mým kolegům Marku Balášovi, Petru Dvořákovi, Jiřímu Kubíčkov, Přemyslu Kohoutovi a Jiřímu Moskalíkovi. Velice děkuji Vladimíru Chrzovi za jeho vstřícnost, ochotu, cenné rady a připomínky. Stejně tak chci poděkovat i dalším pracovníkům společnosti Ateko a.s. za pomoc při realizaci pilotní jednotky horkého filtru. Rovněž je třeba poděkovat Sergeji Skobljovi a Jiřímu Malechovi z VŠCHT za jejich úzkou a dlouhodobou spolupráci na výzkumu zplyňování.

Mé velké poděkování patří mé přítelkyni Hance a mým rodičům, kteří mě podporovali po celou dobu mého, nejen doktorského, studia.

Obsah

1	Úvod	14
1.1	Kogenerace	15
2	Cíle disertační práce	18
3	Energetické využívání biomasy	19
3.1	Biomasa jako zdroj energie	19
3.2	Technologie zpracování biomasy	19
4	Zplyňování biomasy	21
4.1	Historický vývoj zplyňovacích technologií	21
4.2	Stručná charakteristika zplyňování	22
4.3	Základní rozdělení zplyňovacích zařízení	24
4.3.1	Zplyňovací generátory s fluidním ložem	24
4.3.2	Biofluid - ATEKO	25
4.3.3	Zplyňovací generátory s pevným ložem	26
4.3.4	Tlakové zplyňování biomasy	28
5	Kontaminanty obsažené v plynu	29
5.1	Pevné částice	29
5.2	Alkalické sloučeniny	29
5.3	Dusíkaté sloučeniny	30
5.4	Sloučeniny síry	30
5.5	Sloučeniny chlóru	31
6	Dehet	32
6.1	Definice dehtu	32
6.2	Tvorba dehtu	32
6.3	Klasifikace dehtu	34
6.4	Vlastnosti dehtu	35
6.5	Měření obsahu dehtu v plynu	37
6.6	Požadavky kvality plynu	39
7	Metody čištění plynu	41
7.1	Primární opatření	41
7.1.1	Termický rozklad a částečná oxidace	41
7.1.2	Katalytický rozklad	41
7.2	Sekundární opatření	42
7.2.1	Vypírka plynu vodou	44
7.2.2	Absorpce v organických rozpouštědlech	44
7.2.3	Adsorpce na pevných látkách	44
7.2.4	Využití katalyzátorů	45
8	Kinetika chemických reakcí	46
8.1	Chemická rovnováha	46
8.2	Katalýza, funkce katalyzátoru	47
8.3	Požadavky kladené na katalyzátory	49
8.4	Deaktivace katalyzátoru	50
8.5	Katalyzátory na bázi kovů	51
8.6	Přírodní katalyzátory	52
8.6.1	Zjednodušený kinetický model štěpných reakcí s vápennými katalyzátory	54
8.7	Vlastnosti dolomitu	56
8.7.1	Chemické složení dolomitu	57
8.7.2	Kalcinace	57
9	Odstraňování dalších polutantů z plynu pomocí katalytických náplňových filtrů	60

9.1	Odstraňování prachu	60
9.1.1	Bariérové filtry	60
9.1.2	Náplňové filtry s ložem zrnitého materiálu	60
9.1.3	Problematika regenerace	61
9.2	Odstraňování sloučenin síry	61
9.3	Odstraňování sloučenin chlóru	63
10	Zplyňovací generátor Biofluid 100	64
10.1	Popis zplyňovacího generátoru	64
10.2	Měření průtoku plynu	66
10.3	Vlastnosti produkovaného plynu	68
11	Modelové zařízení	69
11.1	Laboratorní zařízení	69
11.2	Ověřovací zařízení	70
12	Poloprovozní horký katalytický filtr	72
12.1	Návrh poloprovozního zařízení	72
12.1.1	Celková koncepce filtru	72
12.1.2	Stanovení základních rozměrů filtru	73
12.1.3	Návrh elektroohřevu	76
12.2	Popis horkého katalytického filtru	78
12.2.1	Měřené veličiny	80
12.2.2	Přehřev plynu	82
12.3	Metodika měření	82
12.3.1	Průběh měření	83
12.3.2	Obměna materiálu	87
12.4	Metodika odběrů a analýzy dehtu	87
12.4.1	Metodika odběrů vzorků dehtu	87
12.4.2	Analýza vzorků	89
12.5	Metodika odběrů plynu	90
12.5.1	On-line měření	90
12.5.2	Off-line odběry	92
12.5.3	Analýza vzorků	92
12.6	Používané palivo	93
12.7	Používaný dolomit	95
12.8	Stanovení skutečných vlastností použitého dolomitu	96
12.8.1	Stanovení sytné hmotnosti a mezerovitosti	96
12.8.2	Stanovení kalcinačního tepla pro použité druhy dolomitu	97
12.9	Výpočet skutečné tlakové ztráty filtru	98
13	Výsledky měření	101
13.1	Podmínky experimentů	101
13.2	Stanovení účinnosti odstranění dehtu	101
13.2.1	Celková účinnost odstranění dehtu z plynu	102
13.2.2	Účinnost odstranění jednotlivých složek dehtu dle tříd ECN	103
13.2.3	Porovnání účinnosti odstranění dehtu při užití různých materiálů	105
13.3	Složení plynu	107
13.4	Obsah a odstraňování prachu	109
13.5	Odstraňování sloučenin síry a chlóru	110
14	Základní energetický popis filtru	111
14.1	Přehřev dolomitu	111
14.1.1	Přehřev na 750 °C	111
14.1.2	Přehřev na 1000 °C	114

14.1.3	Zpoždění ohřevu v ose filtru.....	116
14.2	Energetická bilance při provozu HKF	116
14.2.1	Postup výpočtu při stanovení energetické bilance.....	116
14.2.2	Stanovení energetické bilance provozu filtru	118
14.3	Autonomní provoz filtru	124
15	Závěr	126
16	Seznam obrázků.....	129
17	Seznam tabulek.....	131
18	Seznam zkratk a použitých označení	132
18.1	Seznam zkratk.....	132
18.2	Seznam označení	132
18.3	Seznam vybraných jednotek	135
19	Vlastní publikace	136
20	Použitá literatura.....	139

1 ÚVOD

V evropské i celosvětové energetice stále převažuje využívání neobnovitelných zdrojů energie, zejména fosilních paliv (ropa, zemní plyn, uhlí) a jaderná energie. V celé řadě zemí je stále hlavním zdrojem energie spalování uhlí, resp. zemního plynu, navíc často bez využití kogenerační výroby elektrické energie a tepla, což má za následek vysoké emise skleníkového plynu CO₂. V posledních letech přibývá alarmujících výzkumů a zpráv o ničivých dopadech znečištění atmosféry na život na Zemi. Proto je nutné změnit přístup k získávání energie, který by měl být s ohledem na udržitelnost vývoje, založen na nových (vodík, palivové články) a obnovitelných (biomasa, vítr, solární energie, geotermální energie) zdrojích energie. Současně je zapotřebí důkladný a nepřetržitý výzkum a vývoj nových technologií, který musí být podporován průmyslovými a veřejnými zdroji v rámci celé EU. Současná liberalizace trhu s energiemi přináší výrazné změny, jako například vývoj decentralizované výroby elektrické energie, což přináší nové možnosti, které je třeba sledovat, a v co nejvyšší míře využívat.

Energetický výzkum se stává významným prvkem vývoje a široce ovlivní politiku Evropské unie. Prioritami budou bezpečnost a diverzifikace energetického zásobování, ovlivnění změn klimatu a úrovně škodlivých emisí, liberalizace energetického trhu, trvale udržitelný rozvoj, konkurenceschopnost průmyslu, vývoj regionů aj. Rovněž tak sociálně ekonomické aspekty výzkumu musí být plně integrovány do výzkumných projektů (společenská přijatelnost obnovitelných zdrojů, ceny energie, zvyšování energetické účinnosti komponentů aj.). Tento výzkum samozřejmě neovlivňuje pouze samotnou oblast energetiky, ale jeho pozitivní dopad je mnohem širší. Celá řada příkladů dokládá, že využívání obnovitelných zdrojů, decentralizované výroby energií přináší rozvoj pro méně vyspělé regiony, poskytuje jim možnost pro nové impulsy v oblasti zaměstnanosti, zemědělství, lesnictví, apod. [1].

Zřízení evropské výzkumné oblasti pro integraci obnovitelných a dalších zdrojů energie vyrobené decentralizovaným způsobem do stávajících systémů pomáhá urychlit změny a dosáhnout udržitelnosti a bezpečnosti dodávky energií z těchto zdrojů v rámci celé EU.

Jak bylo zmíněno výše, současný evropský energetický systém je založen převážně na velkých centrálách, spalujících většinou fosilní paliva. Společným cílem zemí Evropské unie je dosáhnout 22% podílu obnovitelných zdrojů [2]. Každá členská země se tedy snaží produkovat větší podíl elektřiny z obnovitelných zdrojů. Integrace obnovitelných zdrojů energie a decentralizované produkce elektřiny se vztahuje na integrované nebo samostatné užití malých modulárních energetických jednotek blízko místa spotřeby energie. Zásadně se tak odlišuje od tradičního modelu centrální výroby a distribuce. Odpadá rozsáhlá tepelná síť s nemalými investičními náklady, významně klesá tepelná ztráta a čerpací práce v rozvodné síti. Také elektrická energie je spotřebována blíže zdroji, což minimalizuje energetické ztráty v síti. V rámci takové infrastruktury bude potřeba řídit flexibilně a efektivně dodávky mnoha tisíc malých generátorů a několik málo stovek velkých centrál podle silně rostoucí a velmi variabilní poptávky [3]. Důležitá je také blízkost zdroje paliva.

Po vstupu České republiky do EU se jedním z cílů energetické politiky České republiky [4] stal rozvoj obnovitelných zdrojů energie a větší využití alternativních paliv, zejména odpadů. Podle současné legislativy patří k obnovitelným zdrojům energie vodní elektrárny do elektrického výkonu 10 MW, sluneční energie, větrná energie, biomasa a bioplyn. Odhady a prognózy možností využívání obnovitelných zdrojů energie v ČR se dosti liší. Na základě současných technických a ekonomických možností se podle reálných prognóz počítá přibližně se zvětšením podílu obnovitelných energetických zdrojů do roku 2010 na hodnoty okolo 5 - 6 %. Na obnovitelných zdrojích energie nelze v horizontu 20–30 let postavit českou energetiku. Ta se stále neobejde bez využívání fosilních paliv. Základním zdrojem elektrické

energie by pak měla být energie jaderná. Přesto je nutná maximální snaha o co největší využití obnovitelných zdrojů při respektování technických, ekonomických a geografických možností ČR. Přírodní podmínky ČR neumožňují velký rozvoj sluneční, větrné a ani další významný rozvoj vodní energetiky. Proto největší nárůst je očekáván ve využití různých forem biomasy.

Výhody biomasy jsou známy. Je to energeticky velmi kvalitní palivo s dobrou výhřevností a malou popelnatostí, neobsahující významné množství síry. Z hlediska emisí CO_2 je biomasa považována za palivo, které nezvyšuje koncentraci CO_2 v ovzduší a nenapomáhá skleníkovému efektu. Těžba biomasy nezatěžuje životní prostředí podobně jako těžba českého hnědého uhlí v povrchových dolech, naopak záměrné pěstování může mít kladný vliv na revitalizaci krajiny, rozvoj zemědělství a celých regionů.

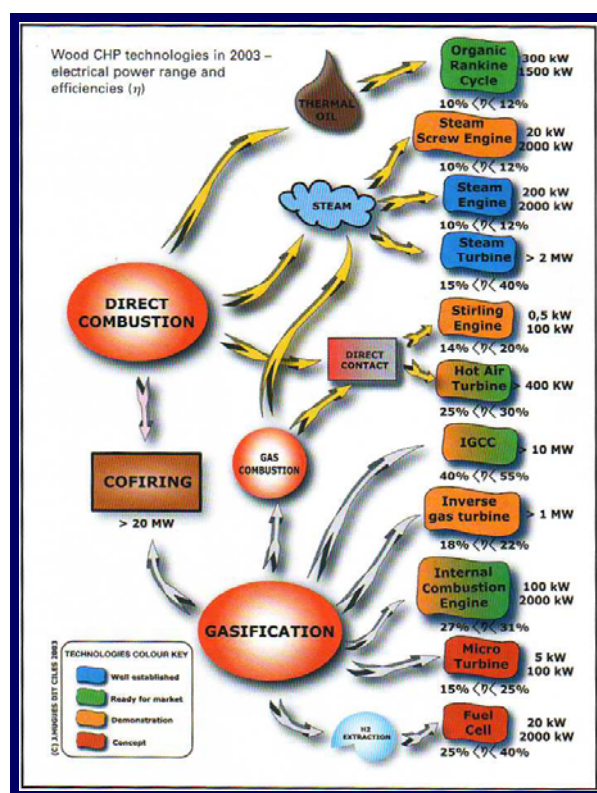
Základním fyzikálně chemickým procesem energetického využití biomasy a odpadů je spalování nebo zplyňování. K jejich realizaci se užívá různých tepelných schémat, v současné době však převládá pouze spalování v kotlích s výrobou tepla. Pro maximální využití energie paliva je ale třeba v maximální míře využívat kogenerační technologie.

1.1 Kogenerace

Kogenerace neboli sdružená výroba elektřiny a tepla je charakteristická úsporami spotřebovaného paliva oproti oddělené výrobě elektřiny a tepla. Největší úspory oproti oddělené výrobě tepla nebo elektřiny jsou v tomto směru dosahovány tam, kde je vyšší podíl vyrobené elektřiny vůči vyrobenému teplu, tzn. kde je vyšší teplotní modul σ (podíl vyrobené el. energie a tepla).

Spalování a následná výroba el. energie v soustrojí parní turbína+generátor. Výhodou této technologie je její dobré technologické zvládnutí. Nevýhodou zůstávají problémy s korozivními vlastnostmi biomasy a spékáním popelovin. Technologie se vyznačuje nízkou účinností ve srovnání s dalšími způsoby využití. Teplotní modul σ se obvykle pohybuje na úrovni 0,1–0,2. Také celková účinnost výroby elektrické energie parní turbínou při malých výkonech bývá nižší. Podle [5] je účinnost výroby elektrické energie z biomasy tímto způsobem okolo 26 % v důsledku nízkých parametrů páry.

Spoluspalování biomasy a uhlí ve stávajícím elektrárenském kotli předřazeném soustrojí parní turbína+generátor. Toto řešení je nejjednodušší a nejlevnější. Jediné omezení je dáno přípustným poměrem biomasa/uhlí, při kterém lze spoluspalovat tato dvě paliva bez úpravy spalovacího prostoru, s přijatelnými emisemi a bez technických obtíží (udává se do 15 % biomasy). V tomto řešení platí přiměřeně



Obr.č. 1 Schematický přehled energet. aplikací [6]

problémy s vlastnostmi paliva jako u přímého spalování. Elektrická účinnost R-C cyklu pak zvýší asi na 35 % [5].

Dosažení vyššího teplotenského modulu ($\sigma = 0,6-0,8$) umožňuje pouze uplatnění plynových motorů, plynových turbín nebo palivových článků. Nutnou podmínkou ale je zplynění paliva.

Zplyňování představuje složitější technologii, umožňující přeměnu biomasy na plynné palivo, které může být dále využito ve všech aplikacích využívajících plynná paliva. První možnou aplikací je pohon plynové turbíny. Toto zapojení je vhodné pouze pro tlakové zplyňování z důvodu vysoké energetické náročnosti stlačování plynu. Další možnou aplikací je využití paroplynového cyklu se spalovací a parní turbínou. Toto uspořádání umožňuje vyrábět el. energii s vysokou účinností. Technologie je dobře známá. Pokud opustíme využití turbín, zbývá nám další možnost, kterou představuje aplikace spalovacího motoru. Použitím spalovacího motoru se dosahuje vyšší účinnosti než u parního cyklu. Do 20 MW_e je toto zapojení spojeno s nejnižšími pořizovací náklady, a do 10 MW_e i nejnižšími výrobními náklady. Nevýhodou je vyšší poruchovost spalovacího motoru (ve srovnání s turbínou) a vysoká citlivost na čistotu plynu. Poslední aplikací, kde je možné využívat plynu získaného ze zplyňování biomasy, je zařazení palivového článku. Tato aplikace je prozatím zcela ve výzkumné fázi. Účinnost zařízení však není díky odlišné koncepci omezena druhým zákonem termodynamiky, a tudíž představuje značný potenciál pro budoucí výzkum a vývoj. Plynné palivo získané z biomasy obecně umožňuje použít technologie, které produkují el. energii s nejvyšší účinností. Tato skutečnost, vzhledem ke vzrůstajícím cenám paliv a požadavkům na jejich dokonalejší využití, posouvá zplyňování do pozice perspektivní technologie využití biomasy.

Zplyňovací kogenerační systémy umožňují oproti spalování také větší variabilitu používaných alternativních paliv, do kterých je možno zařadit i paliva na bázi tříděných odpadů. Dále jsou to širší možnosti výběru typu kogenerační jednotky (spalovací motor, plynová turbína, palivový článek) a také možné využití plynu v jiných technologických procesech jako náhradu fosilních paliv, např. v cementárenském a vápenářském průmyslu. Např. [7] uvádí celkovou elektrickou účinnost integrovaného zplyňovacího kombinovaného cyklu (IGCC) přes 42 %, což je více než účinnost získaná v běžném cyklu se spalovacími technologiemi. Přínosem je také možnost budovat kogenerační centrály malých výkonů (desítky kW).

Tab. 1 Účinnost oddělené výroby elektrické energie [E] a tepla [T] [5]

Palivo	Technologie						
		Do 1995		1996-2005		2006-2010	
		E	T	E	T	E	T
		%	%	%	%	%	%
Uhlí	Parní turbína	33	78	35	79	40	80
Olej			80	36	84		86
ZP			85		89		90
ZP	Plynová turbína	33	85	36	89	40	90
	PPC	-	-	42	89	50	90
Olej	Spalovací motor	33	85	36	87	38	88
ZP					89		90
Biomasa		-	-	24	78	26	80
Biomasa + uhlí				35	79	35	

Tab. 2 Přehled možných způsobů využití biomasy pro produkci elektrické energie

Proces	Transformátor energie	Poznámka
spalování	parní turbína +generátor	probádaná technologie; problémy s korozivními vlastnostmi biomasy a spékáním popelovin; u malých zdrojů (do 20 MW _e) nejvyšší pořizovací a výrobní náklady, velmi nízká účinnost ¹
spoluspalování biomasy a uhlí ve stávajícím elektrárenském kotli	parní turbína +generátor	nejjednodušší a nejlevnější řešení ² ; omezeno přípustným poměrem biomasa/uhlí, při kterém lze spoluspalovat tato paliva bez úpravy spalovacího prostoru s přijatelnými emisemi a technickými obtížemi (udává se do 15 %); platí problémy s vlastnostmi paliva jako u přímého spalování
zplyňování	plynová turbína +generátor	vhodné spíše pro tlakové zplyňování z důvodu vysoké energetické náročnosti stlačování plynu; velmi vysoké pořizovací náklady ²
	parní a plynová turbína +generátory	vysoké pořizovací náklady, vysoká účinnost a nízké výrobní náklady – to vše pro vyšší výkony (nad 20 MW _e) ¹ , prakticky dobře odzkoušeno
	plynový motor +generátor	vyšší účinnost než u parního cyklu, do 20 MW _e nejnížší pořizovací náklady, do 10 MW _e i nejnížší výrobní náklady ¹ ; spalovací motor je obecně velmi citlivé a poruchové zařízení
	palivový článek	ve výzkumné fázi; pořizovací náklady budou u této varianty nejvyšší ² , účinnost však není díky odlišné koncepci omezena II. zákonem termodynamiky, představuje značný potenciál pro budoucí vývoj
zplyňování + přidavné spalování ve stávajícím elektrárenském kotli	parní turbína +generátor	relativně velmi jednoduché řešení spočívající v přístavbě zplyňovače ke stávajícímu kotli na klasická paliva; pokud je zplyňovač dobře navržen, lze měnit paliva, popř. zplyňovat odpady; hořák na generovaný plyn umístěný nad spalovacím prostorem v kotli přispívá k redukci NO _x ; odpadá nutnost předsoušení biomasy za účelem snížení obsahu dehtu a nutnost čištění plynu ³ (to vše za předpokladu správně navrženého spojovacího potrubí a plynového hořáku)

¹ srovnání parního cyklu s kotlem na biomasu, paroplynu a plynového motoru v zapojení za zplyňovačem

² srovnání všech zmíněných variant

³ u ostatních technologií je nutno plynu zbavit nečistot (polutantů) před využitím v některém ze transf. zařízení.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Disertační práce je zaměřena na vývoj poloprovozní jednotky kontinuálně pracujícího horkého katalytického filtru s pevným, sesuvným ložem. Tento filtr by měl být schopen odstraňovat vysokomolární uhlovodíky, prach, případně sloučeniny síry a chlóru z plynu vznikajícího při zplyňování biomasy nebo komunálních odpadů. Tím by výrazně přispěl k dalšímu rozvoji využívání zplyňovacích technologií v kogenerační výrobě elektrické energie a tepla.

1. Prvním krokem je na základě provedené literární rešerše zvolit vhodný katalyzátor, který bude nejlépe splňovat požadavky na něj kladené:
 - co možná nejvyšší aktivita při štěpení dehtů
 - dobré mechanické vlastnosti (pevnost, tvrdost)
 - dostupnost a nízká cena
 - vhodné provozní podmínky

Mělo by se jednat o přírodní vápenatý materiál např. vápenec, dolomit, magnezit, zeolit apod.

2. Na laboratorním zařízení ověřit vlastnosti zvoleného materiálu.
3. Navrhnout poloprovozní jednotku horkého katalytického filtru
4. Hlavním úkolem je optimalizovat provozní parametry horkého katalytického filtru, zejména jeho teplotní provozní podmínky, optimalizovat režim filtru v závislosti na případné deaktivaci katalyzátoru a na nárůstu tlakové ztráty v důsledku tvorby filtračního koláče v dolní části filtru.
5. Stanovit základní energetickou bilanci filtru a případně ověřit možnosti autonomního ohřevu filtru bez nutnosti zapojení elektroohřevu

3 ENERGETICKÉ VYUŽÍVÁNÍ BIOMASY

3.1 Biomasa jako zdroj energie

Pojem biomasa se dnes používá velmi často v celé řadě souvislostí a jeho význam je omezován pouze na „biopaliva“, jako je dřevo, popř. traviny a stébelniny. Tento pojem ale zahrnuje oblast daleko rozsáhlejší. Pokud budeme na biomasu pohlížet v nejširším smyslu tohoto pojmu, pak nejobecnější definice biomasy, kterou můžeme nalézt například ve slovníku cizích slov, říká, že se jedná o "...celkovou hmotnost všech organismů vyskytujících se v určitém okamžiku v biocenóze (tedy v ekologicky vyváženém společenství organismů, jež obývají určitý prostor), obnovitelný zdroj energie, vztahující se na jednotku plochy nebo objemu"[8]. Celou řadu definic biomasy samozřejmě nalezneme také v biologických publikacích.

Z hlediska energetiky můžeme pojem biomasa charakterizovat jako zdroj obnovitelné energie vzniklý fotosyntézou (fytomasa, dendromasa) společně s hmotou živočišného původu. Obecně tedy zahrnuje zejména dřevní hmotu a její odpad, slámu, stébelniny, traviny, popř. jiné zemědělské zbytky, exkrementy užitkových zvířat, energeticky využitelný organický odpad vznikající lidskou činností, a také plynné produkty produkované při provozu čistíren odpadních vod a skládek.

Biopaliva nyní pokrývají asi 15 % celkové světové spotřeby energie, především v rozvojových zemích, kde slouží především k vytápění a vaření. V Evropě se biopaliva prosazují zejména ve Skandinávii (Švédsko a Finsko), kde pokrývají cca 19 % spotřeby energie [9]. Paradoxně vyznívají zjištění, že v průmyslových a vyspělých zemích západní Evropy jsou potraviny levnější než biopaliva, pokud jejich cenu vztáhneme na jednotku energie. Pro energetické bloky je pak výhodnější spalovat potravinářskou pšenici nebo kukuřici [10]. To vyvolává celou řadu polemik o etičnosti tohoto řešení v době, kdy se celá řada rozvojových zemí potýká s nedostatkem potravin.

Jak vyplývá z předchozích definic biomasy, biopaliva se mohou vyskytovat ve skupenství tuhém, kapalném i plynném. Z pohledu formy biomasy je můžeme dělit podle nejrůznějších kritérií. Mezi ta nejzákladnější rozdělení patří:

- rostlinná biomasa x živočišná biomasa
- suchá biomasa (např. dřevo, sláma) x mokrá biomasa (např. kejda)
- odpadní biomasa (lesnictví, zemědělství, průmysl) x cíleně pěstovaná biomasa

Protože biopaliva použitelná v energetických blocích zahrnují velmi širokou škálu materiálů, je důležité každé z nich podrobně charakterizovat. To velmi napomáhá výběru optimální technologie zpracování daného biopaliva nebo naopak při volbě nejvhodnějšího biopaliva pro určitý energoblok. Mezi základními charakteristikami biopaliv by neměly chybět údaje o výhřevnosti, měrné objemové hmotnosti nebo velikosti kusů paliva, obsahu vody, popele a hořlaviny, prvkové složení paliva, biochemický rozbor, složení popelovin a charakteristické teploty popele. Podstatné jsou i údaje o ceně paliva, možnosti dodávek v průběhu roku, možnostech a riziku dopravy a skladování.

3.2 Technologie zpracování biomasy

Existuje celá řada procesů zpracovávajících biomasu. V zásadě rozlišujeme dva základní typy – suché procesy (termochemické přeměny) a mokré procesy (biochemické přeměny). Podstatný rozdíl lze spatřit také v tom, zda se jedná o konečné využití biomasy, kde výstupem je teplo, elektrická energie, popř. kombinace obou forem energie nebo se jedná pouze

o přepracování na hodnotnější plynná či kapalná biopaliva. Stručný přehled technologií je uveden v následující tabulce:

Tab. 3 Přehled technologií ke zpracování biomasy [9]

Skupina	Technologie	Produkty	Výstupy
Termochemická konverze	Spalování		Teplo, elektřina
	Zplyňování	Olej, plyn, dehet, metan, čpavek, metanol	Teplo, elektřina, plyn, pohon vozidel
	Rychlá pyrolýza		
Chemické přeměny ve vodním prostředí	Zkapalňování	Olej	
	Esterifikace	Bionafta	Pohon vozidel
Biologické procesy	Anaerobní digesce	Bioplyn, metan	Elektřina, teplo, pohon vozidel
	Alkoholové kvašení	Etanol	Pohon vozidel
	Kompostování		Teplo

- Přímé spalování biomasy je stále nejrozšířenější z těchto technologií. Lze očekávat další rozvoj využívání biomasy k energetickým účelům právě formou přímého spalování u malospotřebitelů, výrazněji však na úrovni komunální sféry. Základní výhodou využití rostlinné biomasy k energetickým účelům v lokálních či centrálních výtopnách na úrovni menších obcí je dostupnost biomasy v katastru obce, minimalizace dopravních nákladů a často i pořizovacích nákladů při zpracovávání odpadů ze zemědělství nebo lesnictví.

- Zplyňování – viz. Kap.4.

- Esterifikace je reakce alkoholu s kyselinou nebo s jejím derivátem za vzniku esteru a vody. Ve fytoenergetice se používá transesterifikace k výrobě metylesteru nenasycených mastných kyselin. Tento metylester je znám jako bionafta. Transesterifikace spočívá v míšení metanolu s hydroxidem sodným a pak s olejem vylisovaným ze semen řepky olejné nebo ze sojových bobů.

- Anaerobní digesce označuje kontrolovanou mikrobiální přeměnu organických látek bez přístupu vzduchu za vzniku bioplynu a digestátu. Produktem digesce je digestát, který splňuje kvalitativní požadavky vyhlášky o biologických metodách zpracování biologicky rozložitelných odpadů.

- Alkoholové kvašení je biochemický proces, při kterém jsou rostlinné polysacharidy přeměňovány na alkohol za přítomnosti kvasinek. Kvasinky vlastní enzymy, kterými přeměňují rostlinné sacharidy na ethanol a oxid uhličitý za vzniku tepla a energie.

- Kompostování je biologická metoda využívání BRO, kterou se za kontrolovaných podmínek aerobních procesů (za přístupu vzduchu) a činností mikroorganismů přeměňuje BRO na kompost.

4 ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

4.1 Historický vývoj zplyňovacích technologií

Produkce spalitelného plynu z paliv obsahujících uhlík je již velmi stará technologie. První zmínky o produkci syntetického plynu pocházejí ze Skotska, kde byly prováděny pokusy s pyrolýzou uhlí v kovové retortě již v roce 1792 [11]. Další informace o zplyňovacích jednotkách se objevují v 1. polovině 19. stol. ve Velké Británii. Od roku 1812, kdy byla založena společnost London Gas, Light, and Coke Company, se stala produkce plynu komerční záležitostí. Tato společnost produkovala syntetický plyn z uhlí, který pak využívala k osvětlení The Westminster Bridge. První komerční protiproudý sesuvný zplyňovač pro kontinuální zplyňování byl kompletně uveden do provozu v roce 1839. Jednalo se však výhradně o zplyňování uhlí. K dalšímu rozvoji došlo ve dvacátých letech 20. století, kdy Carl von Linde komercializoval kryogenní separaci vzduchu, což umožnilo využití kyslíku pro zplyňovací technologie za účelem produkce syntetického plynu a vodíku. Do tohoto období spadá i objev a výzkum důležitých procesů, které jsou považovány za předchůdce dnešních technologií: např. Winklerův zplyňovací proces ve fluidním loži (1926), Lurgiho tlakové zplyňování v pohybujícím se loži (1931) [12].

Další etapy rozvoje zplyňovacích technologií jsou spojeny se společensko-ekonomickými událostmi, které způsobily nedostatek tradičních fosilních zdrojů energie, popř. výrazný nárůst jejich ceny. Za druhé světové války se zplyňování dřeva velmi rozšířilo díky malým jednotkám určeným pro pohon vozidel nebo pro výrobu páry a elektřiny. Např. se uvádí, že jen ve Švédsku bylo v polovině roku 1945 v provozu více jak 70 000 vozidel poháněných „dřevoplynem“ [12]. Důležitou roli měla produkce syntetických paliv (benzín, nafta) pomocí zplyňování také v německém válečném programu. Další přelomovou událostí byla první ropná krize, která přinesla opětovný zájem o vývoj inovativních zplyňovacích procesů, jak v Severní Americe, tak i ve značné míře v Evropě a Asii. Značné úsilí bylo věnováno hydrogenaci uhlí za účelem jeho přímého zkapalnění nebo k jeho tzv. hydrogasifikaci. Technologie zplyňování měla být relativně levnou alternativou pro výrobu energie v zemích postižených vysokými cenami ropných látek, jež měly dostatečné zdroje biomasy na vlastním území. V těchto letech byl také proveden základní výzkum vlivu různých provozních podmínek na proces zplyňování a konfigurací reaktorů jak v laboratorním, tak poloprovozním měřítku, jako např. pyrolýzní zplyňování, zplyňování vzduchem, parou, kombinací pára-kyslík, pára-vzduch.

Ačkoliv mnoho projektů, zaměřených na produkci metanu hydrogenací uhlí jako syntetického zemního plynu, dosáhlo stádia demonstračních projektů, do finální fáze byl dotažen v podstatě pouze jediný projekt. Ostatní zůstaly ve fázi příprav díky požadavkům na vysoký provozní tlak, což byl hlavní důvod, který v té době neumožnil jejich komerční úspěch. I přesto bylo zplyňování stále vnímáno jako velmi slibná cesta pro výrobu energie pro její potenciální výhody, jako např. vysoká účinnost, nízké emise a relativně nižší provozní náklady při výrobě elektrické energie. Dalšího významného zájmu a podpory se zplyňování dostalo v devadesátých letech, kdy se svět začal zabývat problematikou globálního oteplování a klimatických změn, z čehož vyplynulo přijetí Kyotského protokolu, který vstoupil v platnost v únoru roku 2005 [13].

Dalším důvodem pro obnovený rozvoj výzkumu zplyňování je ubývání tradičních fosilních paliv. Ačkoliv se některé alarmující výzkumy, které předpovídaly brzké vyčerpání jejich zásob, ukazují jako neopodstatněné, je nutné do budoucna výrazně jejich využívání omezit a zaměřit se na tzv. zdroje obnovitelné. Snaha vyvinout a komercializovat pokročilé systémy na zplyňování biomasy ale zdaleka není tak intenzivní jako vývoj zplyňování uhlí.

Podmínky pro zplyňování biomasy nejsou tak náročné jako v případě zplyňování uhlí. Zásadní rozdíl mezi zplyňováním biomasy a uhlí je také v obsahu nečistot v plynu, jejich složení, a tím i ve způsobu jejich odstraňování. Pro převod biomasy a odpadů na hodnotnější paliva existuje široká paleta postupů. Jednou z těchto rychle se rozvíjejících technologií většího energetického využití biomasy, ale také komunálního a průmyslového odpadu, jehož produkce se neustále zvyšuje, bude v budoucnosti zplyňování a následné spalování energoplynu v kogeneračních jednotkách. Uvažované jednotky budou sloužit pro zásobování lokálních regionů teplem, mohou také velmi příznivě ovlivnit nakládání s vybranými odpady.

4.2 Stručná charakteristika zplyňování

Termochemické zplyňování je složitá termochemická přeměna (konverze) organické hmoty v nízkovýhřevný plyn (CO , H_2 , CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2O), skládající se z celé řady jednoduchých reakcí. Proces probíhá při vyšších teplotách, typicky při 750 až 1000 °C. Teplo pro endotermické reakce bývá nejčastěji získáváno částečnou oxidací zplyňovaného materiálu (zplyňování vzduchem nebo kyslíkem) nebo je dodáváno z externích zdrojů [1]. Rozšířenější technologií je zplyňování pomocí vzduchu. Odpadají náklady a riziko pojící se s produkcí kyslíku a jeho využíváním při tomto typu zplyňování, stejně jako složitost a náklady nutné pro zplyňování parou, kdy je zapotřebí dvou reaktorů. Vzniklý plyn je vhodný pro provoz kotlů, motorů a turbín, nikoliv však pro přenos plynovody, a to v důsledku své nízké energetické hustoty ($4\text{--}7 \text{ MJ.m}^{-3}_n$). Nízká výhřevnost plynu při fluidaci vzduchem je v důsledku naředění plynu dusíkem (více než 50 %). Při zplyňování směsi vzduchu a kyslíku, popř. při využívání vodní páry jako zplyňovacího media vzniká středně výhřevný plyn o výhřevnosti $10\text{--}15 \text{ MJ.m}^{-3}_n$ [14].

V první fázi většinou dochází k částečné oxidaci paliva při kontaktu se zplyňovacím médiem. Prchavý podíl, který se uvolňuje při ohřívání biomasy, částečně oxiduje na typické produkty spalování - CO_2 a H_2O . Když se pevné palivo zahřeje na 300-500 °C za nepřítomnosti oxidačního činidla, dojde k pyrolýze na pevné dřevné uhlí, kondenzovatelné uhlovodíky, nebo-li dehet, a plyny. Poměrná výtěžnost plynu, kapaliny a dřevného uhlí převážně závisí na rychlosti ohřevu a konečné teplotě. Obecně vzato, k pyrolýze dochází mnohem rychleji než ke zplyňování, a proto je zplyňování tím krokem, jenž hlídá příslušná množství. Tyto plynné, kapalné a pevné produkty pyrolýzy pak reagují s oxidačním činidlem - obvykle vzduchem - za vývinu stálých plynů (CO , CO_2 , H_2) a menšího množství uhlovodíků. Složení plynu ovlivňuje řada faktorů, např. složení zakládky, obsah vody, reakční teplota a rozsah oxidace produktů pyrolýzy. Průvodními složkami plynu bývají stopová množství vyšších uhlovodíků jako jsou etan a eten, drobné částice dřevného uhlí a popela, dehet a další látky.

Obecně lze zplyňování biomasy charakterizovat následujícím vztahem [12]:



biomasa + O_2 (H_2O) \rightarrow dehet + úlet + popel



Mimo již výše uvedené vlivy, kvalita a složení produkovaného plynu, jeho energetická hodnota, a tím i jeho konečné využití, je ovlivněno mnoha dalšími faktory: typ zplyňovacího media a jeho distribuce, zplyňovací teplota a tlak, složení paliva, příprava paliva a velikost palivových částic, rychlost ohřevu, doba zdržení, typ a konstrukce generátoru, konkrétně doprava paliva, geometrie, odvod popele (v suché nebo struskovité formě), produkce tepla a jeho distribuce, způsob čištění plynu. Konkrétní typy reaktorů, a jejich vazba k produkci, dehtu budou podrobněji popsány dále.

Podíl jednotlivých složek plynu (CO , CO_2 , H_2 , H_2O a uhlovodíků) závisí na stechiometrických poměrech. Při použití vzduchu bývá zplyňovací poměr, podíl vzduchu

a paliva, obvykle v rozsahu 0,2–0,35. Při zplyňování parou je tento podíl charakterizován jako pára/biomasa a blíží se 1 [1]. Konkrétní složení plynu a podíl výše jmenovaných složek závisí pak přímo na oxidaci prchavého podílu podle rovnice [15]:



Další fází je oxidace zbylého polokoksu, který poskytuje další teplo potřebné pro endotermické zplyňovací reakce [11]:



Při reakci polokoksu nastává také redukce CO_2 a H_2O na hořlavé složky. Jedná se o endotermickou, tzv. Boudouardovu reakci, která je daleko pomalejší než spalovací reakce a probíhá za nepřítomnosti katalyzátoru [11]:



- tato endotermická reakce je jedna z nejdůležitějších zplyňovacích reakcí. Probíhá zejména za vysokých teplot a nízkých tlaků.

Složení plynu, zejména podíl H_2/CO může být upraven pomocí reformingových nebo konverzních reakcí. Podíl vodíku lze zvýšit pomocí tzv. reakce vodního plynu, je důležitá, pokud požaduje zvýšenou produkci vodíku, optimální podmínky jsou 260°C za přítomnosti katalyzátoru. Naopak zvyšování tlaku nemá vliv na produkci vodíku [11].



Reforming lehkých uhlovodíků a dehtu vytvářejících se během zplyňování biomasy také produkuje vodík. Parní reforming a tzv. suchý neboli CO_2 reforming probíhá podle reakcí (4.11) a (4.12) za užití katalyzátorů [15]:



Další reakce v plynné fázi [11]:



- endotermická, tzv. hydrogasifikační reakce, probíhá velice pomalu kromě podmínek vysokého tlaku



- tzv. metanizační reakce, probíhá velice pomalu za nízkých teplot bez přítomnosti katalyzátoru

Výše popsané hodnoty reakčního tepla ΔH_r^0 jsou určeny při standardních podmínkách ($T_0 = 0^\circ\text{C}$; $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$) a pro endotermické reakce jsou kladné, pro exotermické reakce záporné. Za jiné teploty než T_0 pak platí podle Kirchhoffovy rovnice ($d\Delta H_r = \Delta c_p \cdot dT$) [16]:

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_r^0 + \int_{T_0}^T (c_{p,\text{produkty}} - c_{p,\text{výchozí}}) dT \quad (4.18)$$

Kromě toho při odplynění dochází k chemickému rozkladu prchavé hořlaviny biomasy, jejímž produktem jsou různé organické látky dehtového charakteru a nižší uhlovodíky, zejména metan a etylén. Odplynění paliva při vysoké teplotě (cca 1000 °C) může být zjednodušeně charakterizováno následujícími rovnicemi :

$$\text{Termický rozklad: } \text{CH}_x\text{O}_y = y \text{ CO} + x/2 \text{ H}_2 + (1 - y) \text{ C} \quad (4.19)$$

$$\text{Metanogenní rozklad: } \text{CH}_x\text{O}_y = y \text{ CO} + x/4 \text{ H}_2 + (1 - y - x/8) \text{ C} + x/8 \text{ CH}_4 \quad (4.20)$$

Pro biomasu: $x = 1,4$ a $y = 0,6$ [16].

V zásadě platí, že při nízkotlakých procesech je metan v generátorovém plynu především produktem odplynění, při tlakových procesech zplyňování se tvoří i ostatními zmíněnými reakcemi. Za podmínek ve zplyňovacím generátoru by reakce spalování (4.3) a (4.4) neprobíhaly ve vratném směru. Reakce konverze CO vodní parou (4.10) je vratná a produkující teplo. Při rychlém ohřívání se prchavé látky v biomase rozkládají na metan a vyšší uhlovodíky dle reakce (4.16), jejíž produkty lze vodní parou převést na oxid uhelnatý a vodík, podle reakce „reforming“ (4.14). Heterogenní reakce uhlíku (4.8) a (4.9), které jsou pro výrobu hořlavého plynu rozhodující, probíhají při teplotách pod 700–800 °C velmi pomalu. Proto je tato hranice zároveň nejnižší teplotou úspěšného zplyňovacího procesu. Metanizační reakce (4.15) probíhá také velmi pomalu a metan v plynu vzniká většinou z prchavé hořlaviny. Při zplyňování dochází k tepelné rovnováze mezi reakcemi, které spotřebovávají teplo a které teplo produkují. Stav, kdy tato tepla jsou v rovnovážné bilanci, a kdy se teplota v generátoru nemění, se nazývá rovnovážný.

4.3 Základní rozdělení zplyňovacích zařízení

Zplyňovací generátory lze v podstatě rozdělit na dvě hlavní skupiny:

- generátory s fluidním ložem
- generátory s pevným ložem

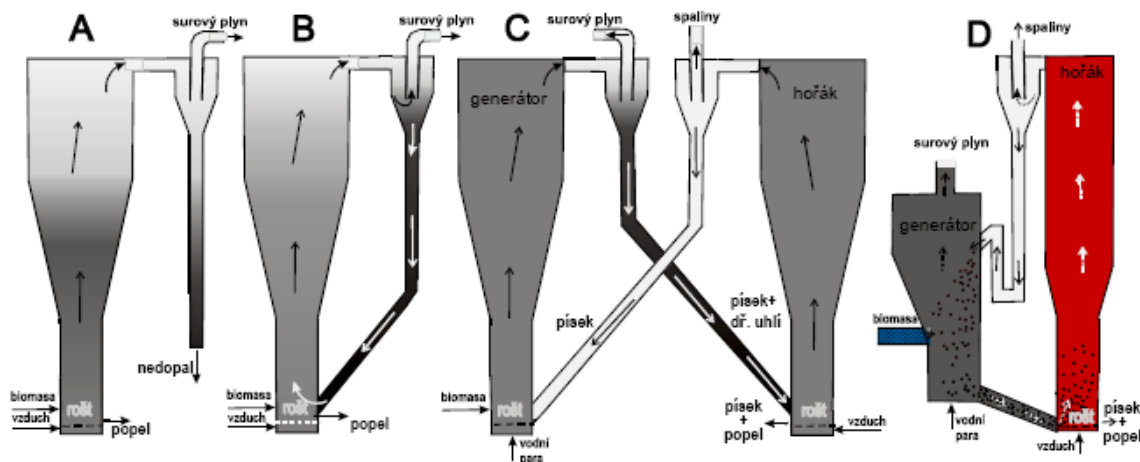
Obě hlavní skupiny lze dále členit podle mnoha dalších faktorů jako je konstrukce, tlak a teplota v generátoru, výhřevnost a složení plynu, čistota plynu, výkon generátoru, použité zplyňovací medium apod.

Fluidní generátory jsou vhodné pro větší aplikace. Uvádí se minimální výkon okolo 10 MW_t, horní hranice výkonu není omezena. Naproti tomu generátory s pevným ložem jsou vhodnější pro malé lokální jednotky do cca 10 MW_t, vyznačují se jednoduchou konstrukcí a většinou nižší produkcí dehtu. V minimální míře se objevují reaktory s práškovým ložem. V řadě případů se již podařilo uskutečnit komerční využití zplyňovacích generátorů pro produkci tepla. Mezi nejznámější výrobce těchto technologií patří např. Bioneer, PRM Energy jako výrobci sesuvných generátorů, Foster Wheeler a Lurgi Umwelt jako výrobci fluidních typů zplyňovačů. Zvláštní skupinu pak tvoří tzv. zplyňovací kotle.

4.3.1 Zplyňovací generátory s fluidním ložem

Základní rozdělení fluidních generátorů je na fluidní reaktory s bublající fluidní vrstvou a na reaktory s cirkulující fluidní vrstvou (Obr.č. 2). Většina fluidních generátorů pracuje při atmosférickém tlaku, v poslední době se však rozvíjí také tlakové zplyňovače, produkující plyn bohatý na vodík. Minimální zplyňovací teploty se pohybují okolo 850 °C a často přesahují 900 °C, v závislosti na použitém palivu. Obsah dehtu se pohybuje v širokém rozmezí od 2 do 10 (15) g.m_n⁻³, v závislosti na provozních parametrech [21,22]. Optimální vlhkost paliva je uváděna v rozmezí od 20–30 %. Intenzivní, turbulentní proudění v reaktoru

umožňuje dobré promísení paliva, katalyzátoru a fluidního média. Větších rychlostí je dosahováno v reaktorech s cirkulující fluidní vrstvou.



Obr.č. 2 Fluidní reaktory se stacionárním a cirkulujícím ložem [23]

A- stacionární lože, B- cirkulující lože, C- zplyňovací a spalovací generátory s cirkulujícím ložem, D- duální cirkulační zplyňovací generátor

4.3.2 Biofluid - ATEKO

V ČR bylo postaveno referenční zařízení na zplyňování odpadů ve Vápence Prachovice[17]. Jednalo se o atmosférický fluidní generátor. Výrobcem a dodavatelem zařízení byla firma ATEKO a.s. Hradec Králové, která má se zplyňováním více jak dvacetileté zkušenosti. Původní projekt uvažoval s využitím energoplynu k částečné náhradě zemního plynu, což by přineslo nemalé ekonomické úspory. Bohužel, ačkoliv první testy prokázaly reálnost této myšlenky a provozuschopnost dané jednotky, po změně majitele vápenky došlo k odstavení pecí a tudíž také k zastavení vývoje této zplyňovací jednotky.

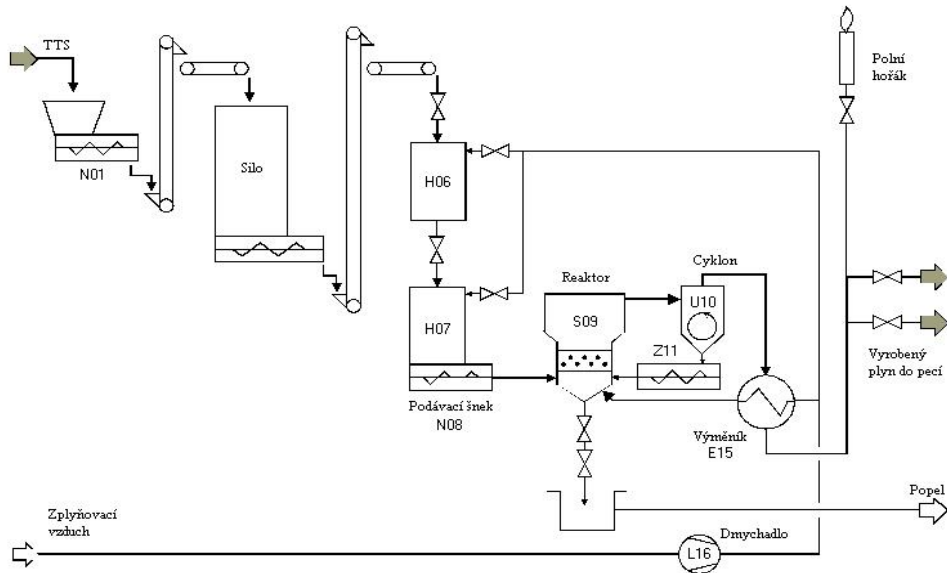
Zařízení ve Vápence Prachovice mělo tyto základní parametry:

• tepelný výkon	2,6 MW
• spotřeba paliva	0,7-0,8 t.h ⁻¹
• průměrná výhřevnost paliva	16,7 MJ.kg ⁻¹
• objemový průtok zplyňovacího vzduchu	870 m ³ .h ⁻¹
• objemový průtok plynu	1460 m ³ .h ⁻¹
• teplota plynu	600 °C
• průměrná výhřevnost plynu	5,6 MJ.m ⁻³

Tuhá směs je sypána do vstupní násypky NO1 vybavené dopravním šnekem. Odtud jde přes korečkový elevátor a pásový dopravník do sila, které představuje 24 hodinovou zásobu suroviny. Odtud postupuje palivo dalším kolečkovým elevátorem a pásovým dopravníkem do horního zásobníku HO6 opatřeného na vstupu i na výstupu plynotěsnými šoupátky. Horní zásobník je dimenzován na cca 2 hod provozu, spodní na 1 hod provozu a oba zabezpečují kontinuální dopravu paliva do šneku NO8 a dále do reaktoru SO9. V reaktoru probíhá zplynění suroviny při teplotě cca 800 °C. Reaktor SO9 je na spodku vybaven systémem vyhrnování nezplyněných zbytků a popele z roštu a šoupátky pro jejich vypouštění ze zařízení. Vyrobený plyn je odprašován v cyklónu U10 a odloučený prachový polokoks je recirkulován šnekem Z11 zpět do reaktoru. Vzduch je stlačován dmychadlem L16

a ve výměníku E15 je přehříván plynem na teplotu cca 500 °C, s níž vstupuje pod rošt reaktoru SO9. Plyn se přitom ochladí na cca 600 °C a s touto teplotou je veden do hořáků šachtových vápenek. Přebytek plynu se spaluje na polním hořáku.

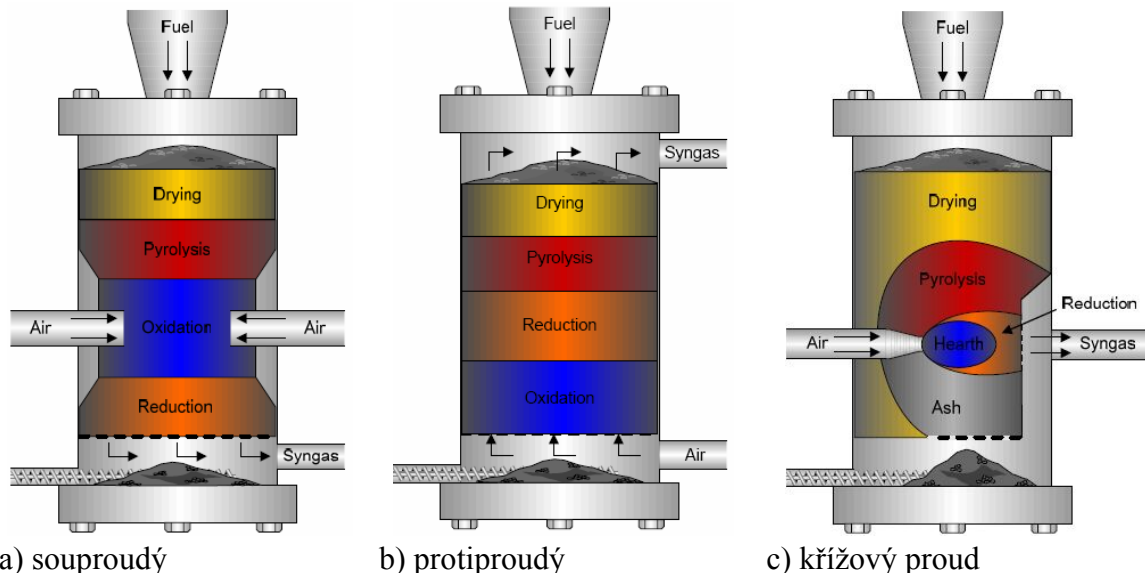
Princip technologie vyvinutý firmou ATEKO a.s. je znázorněn na následujícím schématu.



Obr.č. 3 Schéma zařízení BIOFLUID ve Vápence Prachovice [17]

4.3.3 Zplyňovací generátory s pevným ložem

Zplyňovací generátory s pevným ložem se dále rozdělují podle směru proudění zplyňovacího média na souprůdné, protiprůdné a málo používané generátory s křížovým prouděním. Jedná se o reaktory jednoduché konstrukce malých výkonů (od 0,1 do cca 15 MW_t) rozšířené po celém světě, zejména v lokálních jednotkách k zásobování teplem či elektřinou.



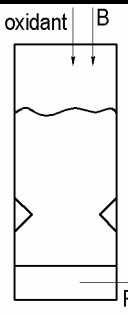

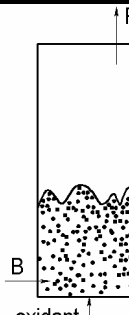
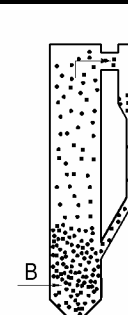
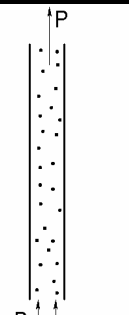
Obr.č. 4 Typy generátorů s pevným ložem [18]

➤ Souproudé generátory

Souproudé generátory se objevují ve dvou základních provedeních: typ tzv. Imbert a tzv. vrstevnatý generátor. Souproudé generátory jsou charakteristické nízkým obsahem dehtu, a proto umožňují snadné propojení se spalovacím motorem. Toho je dosaženo díky vysoké teplotě v zóně uvolňování plynných složek. Primární pyrolýzní produkty se následně štěpí na horkém popelu v redukční zóně, proto je obsah dehtu velmi nízký – viz. Tab. 4. Největší nevýhodou je zřejmě vysoká citlivost na tvar, velikost a vlhkost paliva.

Kvůli konstrukci hrdla a rozvodu vzduchu jsou možnosti zvětšování rozměrů a výkonu zařízení omezeny, zejména kvůli nebezpečí vzniku studených zón nad roštem, a tím zvýšení produkce dehtu [19]. Krátká doba zdržení paliva v pyrolýzní zóně může způsobit nedostatečné prohřátí částic paliva a únik zbytkových pyrolýzních produktů až do oblasti oxidační, což vzhledem k poměrně malé výšce redukční zóny může způsobit vzrůst obsahu dehtu v plynu [20,23].

Tab. 4 Základní schémata a charakteristiky jednotlivých typů zplyňovačů

					
skupina	pevná vrstva pohybující se dolů		fluidní vrstva		unášená vrstva
typ	souproudý	protiproudý	stacionární	cirkulující	
t_{\max} (°C)	700 – 1200	700 – 900	< 900	< 900	< 1500
$t_{p,out}$ (°C)	750 – 850	150 – 300	600 – 750	600 – 750	< 1500
řízení	jednoduché	velmi jednoduché	střední	střední	velmi komplexní
vlastnosti paliva ¹	velmi rozhodující	rozhodující	méně rozhodující	méně rozhodující	velmi jemné částice

Základní typy a charakteristiky zplyňovačů [21], [22]; B – biomasa, P – produkovaný plyn

➤ Protiproudé generátory

Palivo je dávkováno shora a vlastní vahou se posouvá směrem dolů. Naopak vzduch je přiváděn zespodu a proudí směrem vzhůru. Toto uspořádání umožňuje dosažení vysoké účinnosti (až 80%), a to díky dobrému využití citelného tepla popele, který je spalován na roštu. Proto obsahuje velmi malý podíl uhlíkatého nedopalu. Teplota ve spalovací zóně se pohybuje nad 1000 °C a může být regulována vstřikem vodní páry, což se pozitivně projeví také nárůstem obsahu vodíku v plynu.

Plyn obsahuje malé množství prachových částic, má relativně vyšší výhřevnost (až 7 MJ.m⁻³) [23], ale vysoký podíl dehtu. Svým složením se dehet blíží dehtu primárnímu, obsahuje značné množství kyslíkatých sloučenin, je částečně rozpustný ve vodě (kyseliny, fenoly) a snadno tvoří emulze [23].

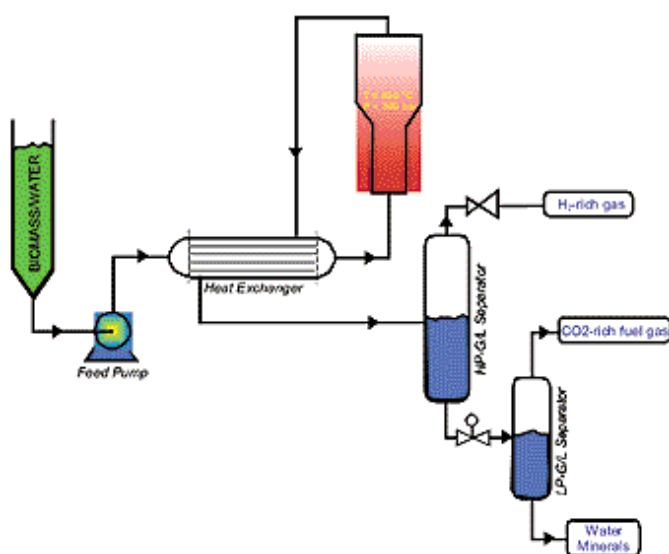
¹ druh, granulometrie, vlhkost

Tab. 5 Srovnání obsahu pevných částic a dehtu v plynu pro různé typy zplyňovačů [15].

Typ zplyňovače	Obsah tuhé fáze [g.m ⁻³]			Obsah dehtu [g.m ⁻³]		
	Min.	Max.	Průměr	Min.	Max.	Průměr
Pevné lože						
Souproudé	0,01	10	0,1 – 0,2	0,04	6,0	0,1 – 1,2
Protiproudé	0,1	3	0,1 – 1,0	1	150	20 - 100
Pohyblivé lože						
Fluidní lože	1	100	2 - 20	<0,1	23	1 - 15
Cirkulující fluidní lože	8	100	10-35	<1	30	1 - 15

4.3.4 Tlakové zplyňování biomasy

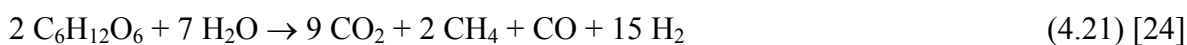
Novou technologií rozvíjející se v poslední době, která se začíná prosazovat formou pilotních projektů, je tlakové zplyňování biomasy [24]. Rozvíjí se v souvislosti s rozvojem palivových článků, neboť produkuje plyn bohatý



Obr.č. 5 Schéma zapojení tlakovodního zplyňovacího generátoru [24]

na obsah vodíku. Základ interakce biomasy a vody je založen na pozvolné změně působení vody s rostoucí teplotou. Biomasa je dávkována v nadkritické vodě bez přítomnosti dalšího oxidantu a je transformována na plyné palivo, které je separováno z vodní fáze při chlazení na teplotu okolí. Nadkritická voda je získávána při tlaku kolem 22,1 MPa a teplotě nad 374 °C. Při zvýšení teploty přes 600 °C se voda stává silným oxidantem. Výsledkem je celková desintegrace struktury organických látek vlivem přenosu kyslíku z vody na uhlíkové atomy v palivu. V důsledku vysoké

hustoty uhlíkových atomů se přednostně tvoří CO₂, ale také nízké koncentrace CO. Uhlíkové atomy z vody a z biomasy vytvářejí H₂. Typická reakce pro glukózu může být popsána jako:



5 KONTAMINANTY OBSAŽENÉ V PLYNU

Produkovaný plyn obsahuje, kromě výše zmiňovaných spalitelných složek plynu CO, H₂, CH₄ a nižších uhlovodíků (etan, etylen, acetylen, atd.), také celou řadu nežádoucích látek. Jejich složení a množství závisí na celé řadě faktorů (složení paliva, typ reaktoru, podmínky v reaktoru, atd.) a výrazně ovlivňuje následné metody čištění plynu a jeho další využití. Mezi základní kontaminanty, objevující se v plynu ze zplyňování, patří:

- pevné částice
- alkalické sloučeniny
- dusíkaté sloučeniny
- sloučeniny síry
- sloučeniny chlóru
- dehet

5.1 Pevné částice

Pevné látky jsou definovány jako tuhé materiály, vyskytující se v plynu, který vystupuje z reaktoru. V podstatě do této skupiny patří anorganický zbytek paliva, nespálený zbytek organické části paliva, saze a nespálený uhlík.

Problém přítomnosti pevných částic v plynu se vyskytuje zejména u větších jednotek generátorů s fluidním ložem, kde díky silnému turbulentnímu proudění v reaktoru je pevný úlet podstatně větší. Hlavním zdrojem tuhé fáze v plynu jsou anorganické složky paliva, které odchází z reaktoru buď formou popela, nebo ulétávají. Dřevní hmota obsahuje většinou kolem 1-2 % anorganických látek, stébelniny zhruba 10 %. Dalším významným zdrojem pevného úletu jsou jednak nečistoty obsažené v palivu (prach, pevné částice zeminy apod.), a jednak nespálený zbytek uhlíku. Palivo v reaktoru se odplyňuje, částice paliva zmenšují objem a následně jsou unášeny proudem plynu. Velké zplyňovací jednotky uvádějí konverzi uhlíku 98–99 %, zbylé 1-2 % zůstávají jako nedopal ve formě buď popela, nebo právě tuhému úletu [15]. Proto je nutné zařadit za reaktor cyklon pro odloučení hrubé, tuhé frakce, která se většinou vrací zpět do procesu, což zvyšuje celkovou účinnost. Jemné frakce však zůstávají v plynu a mohou přinášet celou řadu problému, jak při dalším čištění plynu, tak při konečném využití plynu. Zejména při kombinaci s kondenzujícím dehtem vytváří lepivé, těžko odstranitelné, nánosy.

Možné způsoby odstraňování tuhých kontaminantů:

- cyklony
- pračky plynu
- elektrostatické odlučovačky
- bariérové filtry
- textilní filtry
- náplňové filtry apod.

5.2 Alkalické sloučeniny

U alkalických sloučenin přítomných v plynu nezáleží jenom na jejich množství, ale také jejich složení, které ovlivňuje fyzikální vlastnosti popelovin, jako jsou bod měknutí, tání či odpařování. Např. biopaliva obsahují značné množství alkalických solí, zejména draslíku. Tento prvek je důležitý pro rychlý růst rostlin, zejména u rychlerostoucí energetické biomasy.

Vysoký obsah alkálií v biomase může výrazně znepříjemnit následné čištění plynu. Eutektické sodíkové a draslíkové soli v popelovině se odpařují při teplotách okolo 700 °C. Odpar z alkálií zůstává v horkém plynu a nemůže být odstraněn běžnou filtrací.

Vypařování alkalických solí z popelovin biomasy zahrnuje složitý komplex vzájemných působení těchto alkálií. Během spalování nebo zplyňování se alkálie odpařují a vytváření rozličné sloučeniny, jako například KOH nebo KCl, které okamžitě reagují s chlórem a sírou [15].

Význam odstraňování alkálií z produkovaného plynu závisí na způsobu jeho konečného využití. Problém jejich tvorby a usazování je zásadní zejména tam, kde je plyn využíván bez podstatného ochlazení. Mírné vychlazení plynu, které následuje po odstranění tuhých částic je dostatečné pro spalování plynu v kotlích, kde je přítomnost alkálií přípustná. Ostatní aplikace, jako např. plynové turbíny nebo spalovací motory vyžadují kompletní odstranění alkálií z plynu, neboť jejich nánosy mohou způsobit destrukci těchto zařízení. Negativně se alkalické sloučeniny podílejí také na korozi kovových materiálů a mohou způsobovat deaktivaci katalytických materiálů sloužících pro odstraňování dehtu. Problém usazování alkalických solí je obvykle řešen ochlazením plynu a odloučením jemných částic, na nichž soli kondenzují. Přitom je třeba brát v úvahu možnost koroze zapříčiněné alkalickými solemi na povrchu vysokoteplotních keramických a kovových bariérových filtrů a ztrátu citelného tepla se snížením celkové účinnosti systému při použití nízkoteplotních, vysoce účinných metod odstraňování jemných částic, jako např. elektrostatických a rukávových filtrů nebo mokřích praček. S dobrými výsledky jsou zkoušeny vysokoteplotní filtry (650–725 °C) s pevnou vrstvou aktivovaného bauxitu [25].

5.3 Dusíkaté sloučeniny

Hlavní dusíkatým kontaminantem surového plynu ze zplyňování biomasy je amoniak (NH_3). Amoniak se tvoří zejména z proteinu a dalších dusíkatých sloučenin v biomase. Mezi paliva s vysokým obsahem proteinů patří zejména živočišné zbytky nebo např. vojtěška. Produkce amoniaku je vysoká zejména při vysokých tlacích a při pyrolýze (v porovnání s jednotkami využívajících vzduch nebo směs vzduchu s O_2), díky silně redukčnímu prostředí. Přítomnost amoniaku je nežádoucí zejména z důvodu tvorby emisí NO_x při následném spalování energoplynu. Proto je odstraňování amoniaku nutné tam, kde jsou přísné limity emisí NO_x u následných aplikací. V některých zplyňovačích vzniká také přímo NO_x reakcí dusíku nebo molekul obsahujících dusík s kyslíkem za vysokých teplot, obdobných podmínkám při spalování. Tyto koncentrace jsou zanedbatelné, protože nízké teploty ve zplyňovačích limitují tvorbu NO_x sloučenin. Větší problém představuje tvorba NO_x při spalování produkovaného plynu, kde se vytváří NO_x , jako u většiny spalovačích zařízení. Mezi jednu z výhod zplyňování ale patří fakt, že spalování plynu je lépe říditelný proces než spalování pevného paliva. Také z tohoto důvodu, zplyňování představuje ekologicky přijatelnější energetickou technologii než přímé spalování pevné biomasy [15].

5.4 Sloučeniny síry

Síra přítomná v biomase při zplyňování většinou přechází buď v H_2S , nebo v SO_x podle podmínek v reaktoru. Většina biopaliv obsahuje nízké procento síry. Obsah síry v dřevní hmotě se většinou nachází pod hranicí 0,1 %_{hmot.}, u travin a stébelnin může dosahovat hodnoty až 0,4 %_{hmot.} [16]. Při použití tříděného odpadu nebo uhlí však obsah síry překračuje 1 %_{hmot.}. Výsledky publikované v literatuře ukazují, že díky nízkým koncentracím síry v biopalivech, se při zplyňování biopaliv nachází koncentrace H_2S a SO_x v plynu pod požadovanými hranicemi. U většiny aplikací, využívajících jako paliva produkovaný energoplyn, není třeba

sloučeniny síry odstraňovat. Potenciální problém s výskytem síry i při velmi nízkých koncentracích hrozí při použití určitých typů katalyzátorů. Např. katalyzátory používané při produkci metanolu ze energoplynu jsou náchylné k tzv. otravě sírou. Také kovové katalyzátory používané pro odstraňování dehtu jsou citlivé na přítomnost síry, která tedy musí být z plynu odstraňována před kontaktem s katalyzátorem, stejně jako při možném použití plynu v palivových člancích, které také nedovolují přítomnost sirných sloučenin. Pro odstranění síry jsou dostupná, v praxi dobře odzkoušená, zařízení mokré vypírky s aditivy (velmi nákladné) nebo lze využít reakcí s vhodným sorbentem.

5.5 Sloučeniny chlóru

Chlor je v biopalivu obsažen v poměrně nízkých koncentracích. Přesto může být příčinou tvorby perzistentních, chlor obsahujících organických látek, koroze kovových konstrukčních materiálů a omezení reaktivity některých katalyzátorů. V plynu se vyskytuje nejčastěji ve formě HCl, avšak mimo vodíku reaguje s celou řadou jiných prvků a sloučenin. Některé sloučeniny chloru, zejména HCl, je možno odstranit mokrou vypírkou.

6 DEHET

Obecně lze říci, že každý plyn produkovaný při zplyňování biomasy obsahuje alespoň minimální množství dehtu, které představuje vážný problém při jeho využití. Právě dehet bývá nejčastější překážkou širšího rozšíření zplyňování. Pro plynové turbíny nepředstavuje dehet zásadní problém z důvodu vyšších teplot a jeho spálení v komoře. Pokud je dehet ve formě par, není jeho množství limitující [14,26], v případě kondenzace se maximální množství dehtu, u různých autorů, pohybuje v rozmezí 0 až 0,5 ppm [26]. Pro využití produkovaného plynu ve spalovacích motorech je uváděna celá řada hodnot maximálního podílu dehtu [25], nejčastěji se tento limit nachází v intervalu 10–100 mg.m⁻³. V poslední době se publikované práce nejčastěji shodují na maximálním obsahu 50 mg.m⁻³ dehtu v plynu. Výrobci motorů zpravidla neuvádí konkrétní hodnoty, ale čistotu plynu podmiňují nulovým obsahem dehtu v kondenzátu. Právě z důvodu vysokého obsahu dehtu musela být zastavena celá řada projektů zplyňování biomasy. Pro zvládnutí problematiky odstraňování dehtu z produkovaného plynu je třeba znát jeho složení, základní fyzikálně-chemické vlastnosti, možnosti odběru a analýzy vzorků dehtu.

6.1 Definice dehtu

Dehet je složitá a různorodá směs kondenzovatelných uhlovodíků s širokým rozsahem molárních hmotností, ale jeho přesná a jednotná definice dlouho chyběla [27]. Ani nyní definice látek označovaných jako dehet není vždy totožná. Výzkumná pracoviště, zabývající se problematikou zplyňování biomasy, využívá celou řadu definic, jako např. [27,28]:

"směs chemických látek, které kondenzují na kovových površích při pokojové teplotě..."

"směs látek s bodem varu vyšším než 150°C...."

"veškeré kontaminanty s molekulovou hmotností větší než má benzen...."

Kvůli nejednotnému definování, je nutné při prezentaci výsledků vždy uvádět, které látky jsou uvažovány, aby bylo vůbec možné jednotlivá měření porovnávat. Z tohoto důvodu byl v součinnosti několika pracovišť vytvořen tzv. "Tar protocol" [28], který se snaží jednak o zavedení jednotného vymezení dehtu ve smyslu následující definice: *"jedná se o veškeré organické látky s bodem varu vyšším než má benzen (80,1°C)".* Hlavně však "Tar protocol" zavádí jednotnou metodiku odběru a analýzy dehtu, což jistě přinese lepší srovnatelnost jednotlivých publikovaných výsledků.

6.2 Tvorba dehtu

Dosažení úspěšné aplikace zplyňovacích technologií ve spojení s kogenerační jednotkou či plynovou turbínou závisí na efektivním a účinném odstraňování dehtu. K tomu je však třeba znát také složení a principy tvorby dehtu.

Biomasa se skládá ze tří základních polymerů: celulóza, hemicelulóza a lignin. Při ohřevu nad 200 °C začíná proces pyrolýzy, při kterém se palivo rozpadá do tří fází (pevné, plynné a kapalné) [27,29]. Di Blasi popsala rychlý rozklad dřeva pomocí následujícího třísměrného mechanismu [30,31]:

polokoks

↑ k_C k_L

dřevo → kapalina (6.1)

↓ k_G

plyn

$$k = k_C + k_G + k_L \quad (6.2)$$

$$k_j = A_j e^{-E_j/RT}, \text{ kde } j = P, G, L \quad (6.3)$$

kde k_C, k_G, k_L ...jsou konstanty reakční rychlosti pro tvorbu plynné, kapalné a pevné fáze,

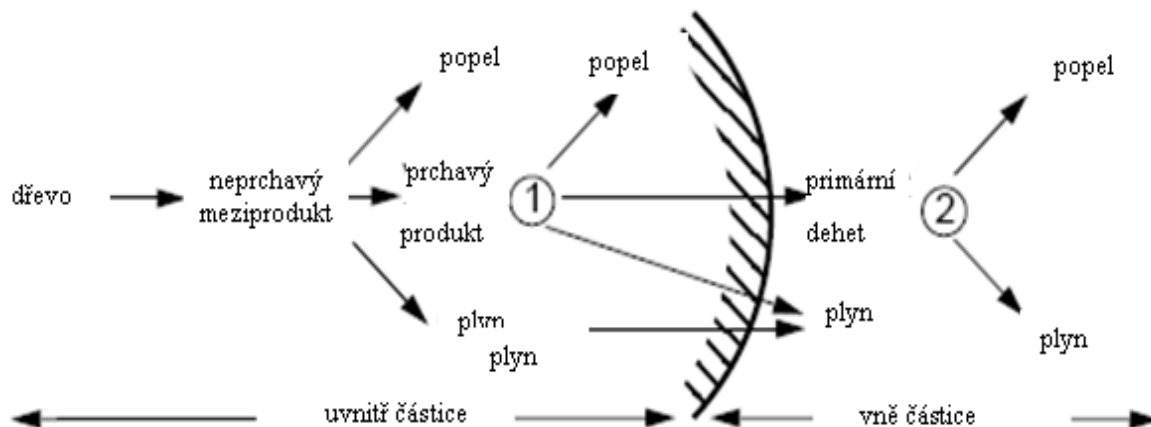
k ...je pak konstanta rychlosti rozkladu dřeva.

Pro dřevo byly autorkou stanoveny následovné kinetické konstanty pro určení reakčních rychlostí:

$$E_C = 111,7 \text{ kJ.mol}^{-1}, A_C = 3,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}; E_G = 152,7 \text{ kJ.mol}^{-1}, A_G = 4,4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1};$$

$$E_L = 148,0 \text{ kJ.mol}^{-1}, A_L = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}.$$

Při zplyňování biomasy v podstatě lze dehet popsat jako produkt pyrolýzy uhlíkaté matrice. Tento děj je zcela nevyhnutelný. Lehčí molekuly se odplyňují, těžší molekuly zůstávají a nazývají se primární dehet [32]. Tento primární dehet, který je v podstatě tvořen fragmenty původního materiálu (zejména oxosloučeninami). Tento děj probíhá uvnitř původní částice paliva, následně tento produkt proniká ven – viz . Obr.č. 6.



Obr.č. 6 Tvorba primárního dehtu [32]

Protože je primární dehet značně nestabilní, s rostoucí teplotou (cca 600 °C) nebo narůstající dobou zdržení dále reaguje a vytváří tzv. sekundární dehet. Ten je sice již stabilnější, přesto se dále transformuje na tzv. terciární dehet. Na tento děj má vliv zejména rostoucí teplota. Tento princip formování dehtu můžeme stručně shrnout dle Obr.č. 7 a Obr.č. 8 [26]. S rostoucí teplotou množství dehtu stále klesá, ale roste jeho stabilita, což má negativní důsledek v jeho komplikovaném odstraňování z plynu [23].

400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
Oxosloučeniny	Fenolové étery	Alkylfenoly	Heterocyklické étery	Aromáty PAH	Vyšší PAH

Obr.č. 7 Schématické znázornění tvorby dehtu během zplyňování [26]

Biomasa

↓ velmi rychlá reakce
nízká teplota

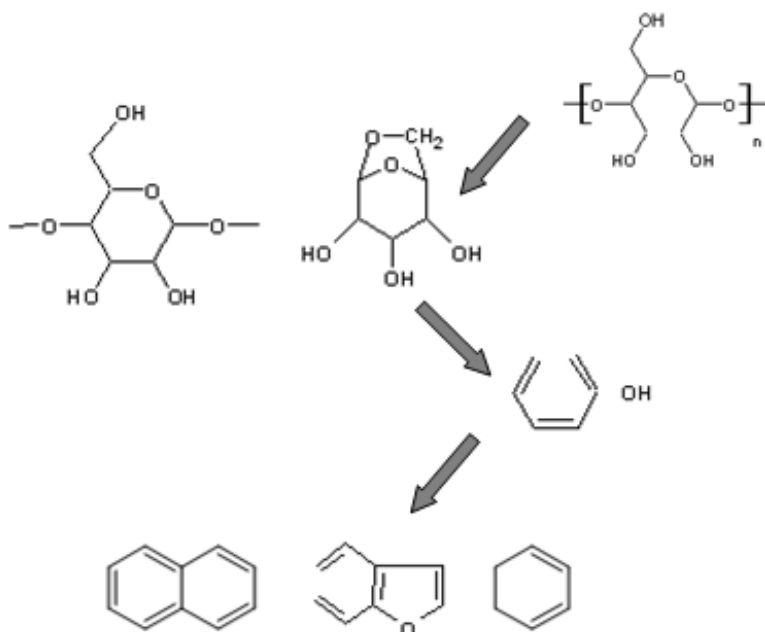
Primární dehet

↓ rychlá reakce
střední teplota

Sekundární dehet

↓ pomalá reakce
vysoká teplota

Terciální dehet



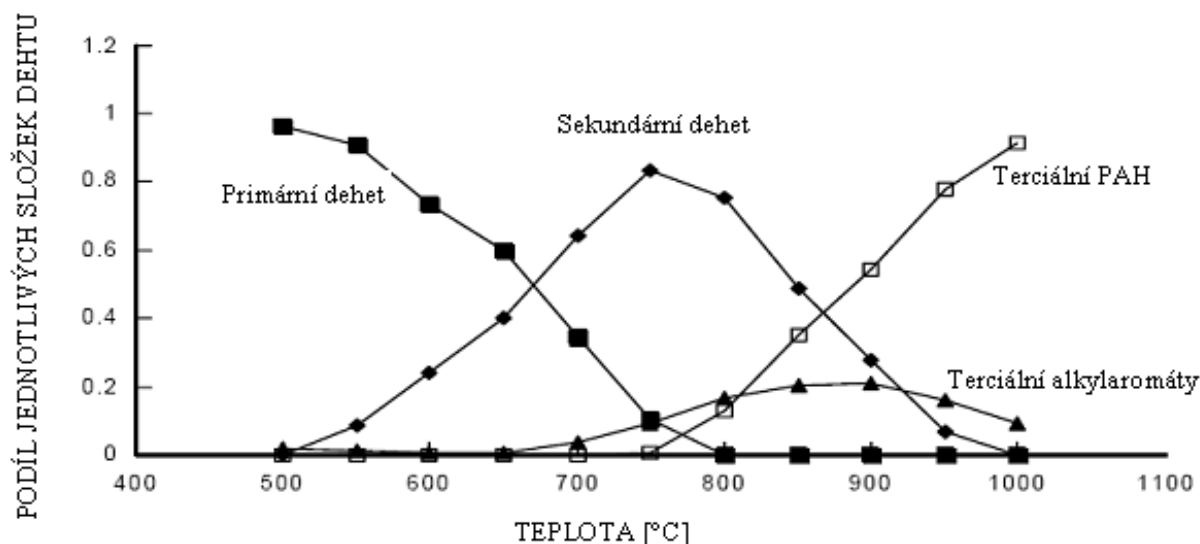
Obr.č. 8 Schéma formování dehtu a příklady sloučenin [27]

6.3 Klasifikace dehtu

Obecně lze říci, že s rostoucí teplotou množství dehtu v plynu klesá, ale je složen ze stabilnějších, hůře odstranitelných složek. Složení dehtu je závislé na celé řadě okolností (typ zplyňovacího generátoru, palivo, rychlost ohřevu, doba zdržení, teplota, apod.). Právě kvůli značné rozmanitosti složení je chemicko-fyzikální popis jeho vlastností velmi obtížný. Právě proto se snažíme o klasifikaci jeho složek do skupin s obdobnými vlastnostmi např. na tzv. primární, sekundární a terciární dehet [23,26,28,33]:

1. primární dehet - bezprostřední produkty pyrolýzy, kyseliny, aldehydy, alkoholy, furany, apod., složek primárních dehtu je několik stovek
2. sekundární dehet - zejména stabilnější fenoly a olefiny
3. terciární dehet - alkylaromáty (styren, xylen, toluen, etylbenzen, atd.), PAH (např. inden, naftalen, pyren, metylnaftaleny, apod.)

Plyn produkovaný při fluidním zplyňování obsahuje zejména terciární dehet, který se vyznačuje značnou stabilitou. Jak již bylo uvedeno výše, podíl jednotlivých složek plynu je závislý zejména na teplotě. Tuto závislost dobře vystihuje graf na Obr.č. 9.



Obr. 9 Podíl jednotlivých složek dehtu v závislosti na teplotě [26,32]

Skupina ECN provedla klasifikaci dehtu podle schopnosti kondenzace a rozpustnosti ve vodě jednotlivých dehtových složek [23,26,28,33]:

Tab. 6 Klasifikace dehtu dle ECN

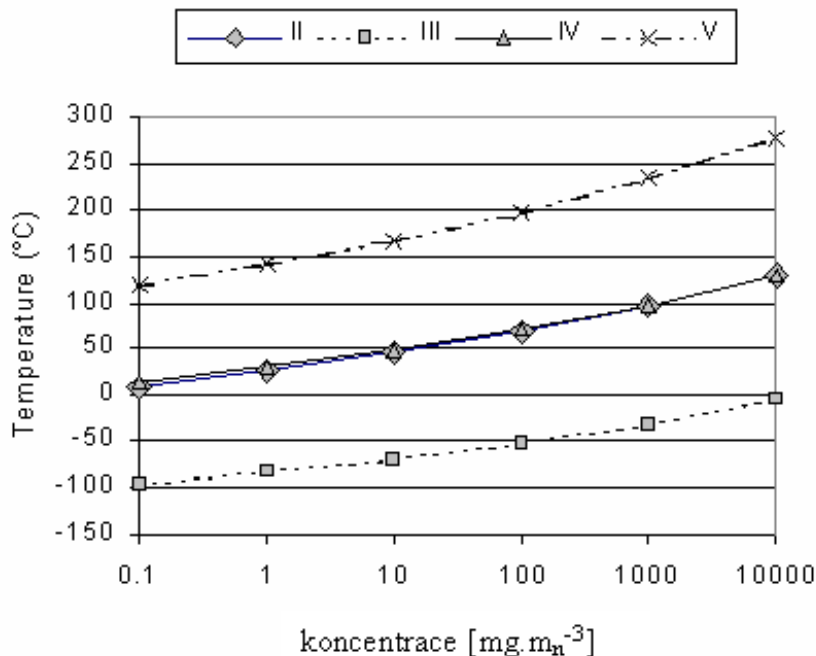
TYP	Třída	Hlavní složky
1	nedetekovatelné pomocí plynové chromatografie	fragmenty biomasy, nejtěžší dehet, gravimetricky stanovitelný dehet
2	heterocyklické sloučeniny (polární kyslíkaté a dusíkaté sloučeniny)	pyridin, fenol, kresol, chinolin
3	aromatické uhlovodíky (jednokruhové)	xylén, styren, toluen
4	lehké polyaromatické uhlovodíky (2-3 kruhové PAH)	naftalen, metyl-naftalen, bifenyl, etenyl-naftalen, acenaftylén, acenaften, fluoren, antracen, fenantren
5	těžké polyaromatické uhlovodíky (≥ 4 kruhové PAH)	fluoranten, pyren, benzoantracen, chrysen, benzofluoranten, benzopyren, perylen, indenopyren, dibenzoantracen; benzoperylen
6	neidentifikovatelné při plynové chromatografii	neznámé

6.4 Vlastnosti dehtu

Mezi nejdůležitější vlastnosti dehtu patří bod varu, tenze par. Jak bylo uvedeno výše, skládá se dehet z velkého množství složek, jejichž vlastnosti jsou značně rozdílné. Např. nízkomolekulární složky dehtu se v plynu nacházejí v plynné fázi, zatímco vysokomolekulární složky dehtu zpravidla zkondenzují. Jejich rovnovážná koncentrace v plynné fázi je i za vyšších teplot nízká, zejména u polyaromatických uhlovodíků [23]. Pokud budeme uvažovat o využití energoplynu ve spalovacím motoru, budou nežádoucí složky dehtu kondenzující při teplotě vyšší než cca 10 °C. Hlavním rizikem při této aplikaci je kondenzace dehtu ve směšovači a na svíčkách motoru [25]. Další nebezpečí se skrývá v karbonizaci uhlovodíků ve válcích motoru. Z tohoto hlediska je velmi důležitou veličinou rosný bod. Stanovením rosného bodu se podrobně zabývalo pracoviště ECN [34]. Rosný bod je teplota, při které je celkový parciální tlak dehtu v rovnováze s tlakem nasycených par dehtu. Jakmile okamžitá hodnota teploty plynu klesne pod hodnotu rosného bodu, dehet může

kondenzovat, pokud děj neprobíhá příliš rychle. Pak kondenzace nenastává a plyn se nazývá přesycený [35].

Na následujícím obrázku je znázorněna závislost mezi hodnotou rosného bodu a koncentrací dehtu pro jednotlivé skupiny dehtu, dle klasifikace dehtu v Tab. 6:

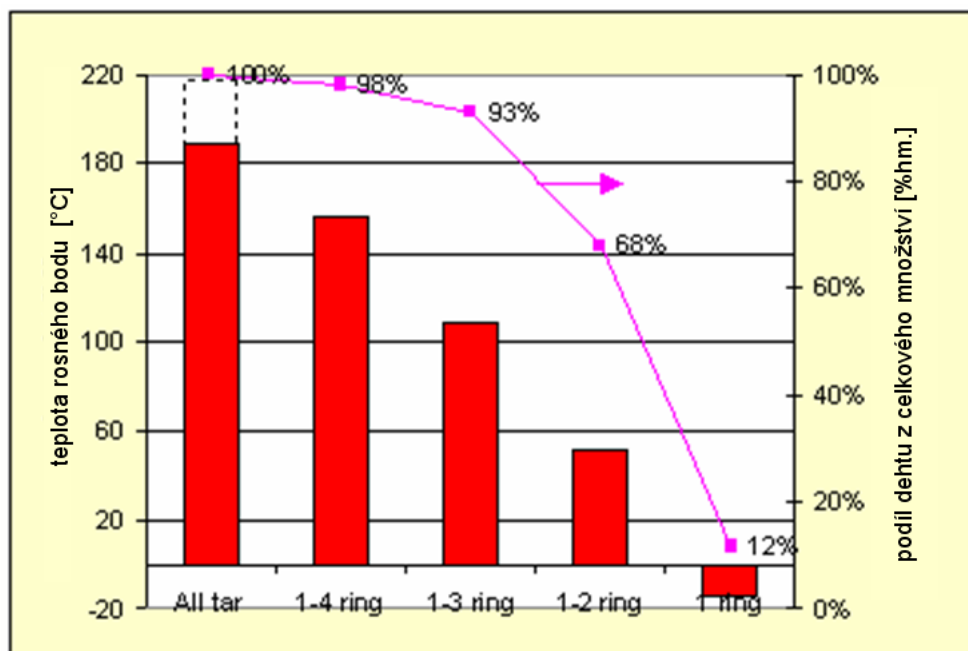


Obr.č. 10 Závislost hodnoty rosného bodu na koncentraci složek dehtu [35].

Dokonce i při velmi nízké koncentraci okolo $0,1 \text{ mg.mn}^{-3}$ dehtu skupiny 5 je hodnota rosného bodu ($120 \text{ }^{\circ}\text{C}$) vyšší než u skupin 2 a 4 při koncentraci 1000 mg.mn^{-3} . Dehet skupiny 3 nekondenzuje při běžných teplotách okolí při koncentracích nižších než 10000 mg.mn^{-3} .

Matematický model rozpracovaný na webu ECN má dvě alternativy: zjednodušený model a kompletní model. Zjednodušený model [36] zahrnuje pouze 6 základních složek dehtu (fenol, toluen, naftalen, fenantren, pyren a benzoperylen). Díky tomu je značně nepřesný a nelze ho využít pro návrh procesů a technologií. Pro přesné stanovení rosného bodu dehtu je třeba použít kompletní model [35], který zahrnuje příslušné charakteristiky 34 složek dehtu. Model byl ověřen při atmosférickém tlaku s reálným plynem z laboratorního fluidního zplyňovače, při teplotách v intervalu $20\text{--}100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na následujícím obrázku (Obr.č. 11) je příklad stanovení rosného bodu pro plyn produkovaný z 1 kg.h^{-1} biomasy ve fluidním loži. Stanovení dehtu bylo provedeno metodou SPA. Pro surový plyn byla hodnota rosného bodu na teplotě cca. $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Po odstranění složek dehtu s více než čtyřmi aromatickými jádry, což představovalo asi dvě procenta celkového množství dehtu, klesla teplota rosného bodu o $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Odstraněním 4 jádrových uhlovodíků, klesla hodnota rosného bodu ke 100°C . Tento vzorek stále reprezentoval 93 % původního vzorku. Další eliminací 3 jaderných uhlovodíků klesla u zbývajících množství dehtu (68 % původního množství) hodnota rosného bodu pod $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. U jednokruhových aromátů je hodnota rosného bodu pod hranicí $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [35].



Obr.č. 11 Závislost teploty rosného bodu na podílu jednotlivých složek reálného dehtu[35]

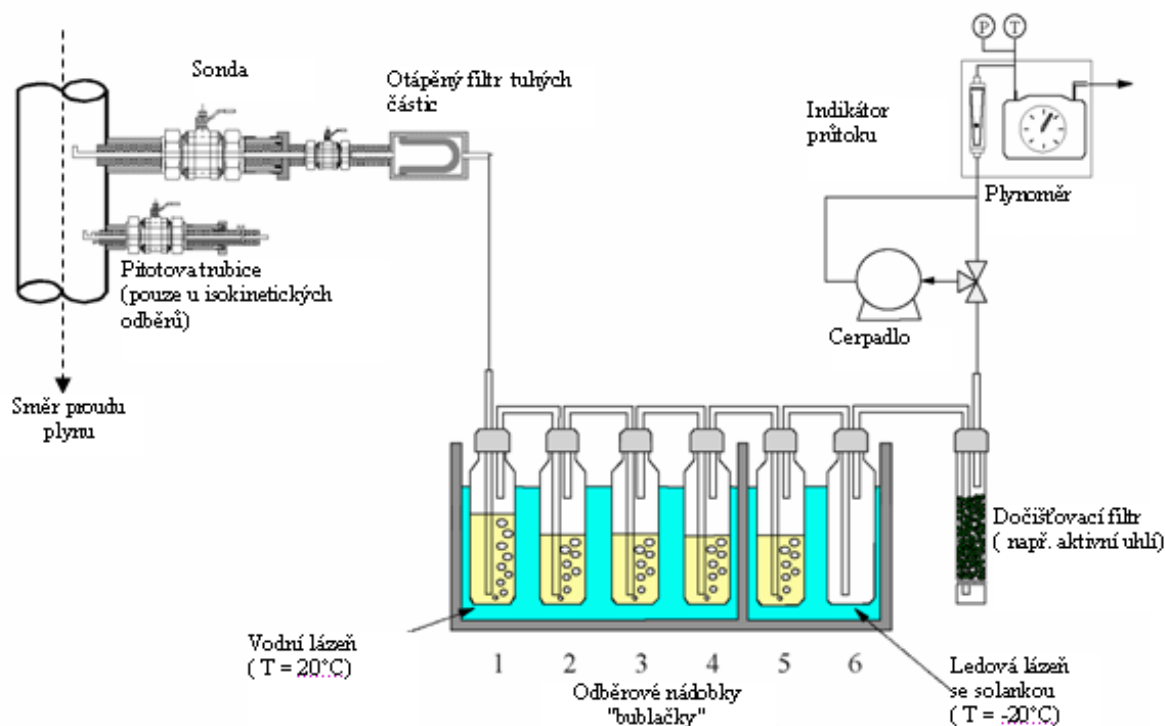
Další nezanedbatelnou vlastností dehtu je toxicita některých jeho složek, zejména polyaromatických uhlovodíků. Zmiňovaná skupina zahrnuje i 16 PAH patřících do seznamu nejzávažnějších kontaminantů životního prostředí vytvořeného US Environmental Protection Agency [25,37]. Mezi nejnebezpečnější složky z hlediska toxicity patří mimo jiné např. benzo[b]fluoranten, benzo[j]fluoranten, a benzo[a]pyren.

Tyto látky mohou působit mutagenní účinky na živé organismy. Stejně tak jsou prokázány i karcinogenní účinky některých sloučenin [38]. Mutagenita a karcinogenost obecně stoupá s rostoucím počtem jader. Dále mezi nejrizikovější skupinu patří nitroderiváty, jejichž karcinogenita je několikanásobně vyšší.

6.5 Měření obsahu dehtu v plynu

Stanovení obsahu dehtu v plynu je prozatím stále prováděno pomocí off-line měřících metod. V současnosti nejsou na trhu dostupné žádné on-line pracující systémy, stanovující obsah dehtu v plynu, ačkoliv několik výzkumných pracovišť na jejich vývoji intenzívně pracuje [39,40].

Nejčastěji používanou metodou je zachycení dehtu v roztoku organického rozpouštědla a následná analýza vzorku vhodnou analytickou metodou. V minulosti byl tento způsob měření aplikován v nejrůznějších modifikacích, byly využívány různé druhy rozpouštědel, různé sestavení odběrových tratí apod. Za účelem unifikace stanovení obsahu dehtu v plynu byl v letech 1999-2002 vytvořen tzv. "Tar Protocol [28]". Ten jednoznačně definuje způsoby odběru vzorků dehtu a měření obsahu tuhých látek za nejrůznějších podmínek, včetně analýzy těchto vzorků. Celkové, přehledné schéma odběru vzorků pro atmosférické zplyňovače je uvedeno na Obr.č. 12 [28,33]:



Obr.č. 12 Schéma odběrové tratě pro měření obsahu dehtu [28]

Měřicí trať se skládá ze 4 základních sekvencí. První z nich je samostatná odběrová sonda se zařízením pro úpravu teploty na požadovaných 300–350 °C, resp. 100–125 °C pro protiproudé reaktory. Při teplotách plynu přes 350 °C není nutno dodržet podmínku isokinetického odběru, pokud neuvažujeme s měřením tuhé fáze v plynu. Druhá část celé tratě obsahuje filtr pro zachycení tuhé fáze. Tento filtr je ohříván na stejnou teplotu, jako sonda v první části. Hlavní odběrová část tvoří třetí část tratě s odběrovými nádobkami - viz. Obr.č. 12. Poslední díl sestavy tvoří čerpadlo a plynový průtokoměr.

Hlavní část tratě, ve které dochází k zachycování dehtu, je tvořena šesti promývačkami, tzv. "probublávačkami", které jsou ponořeny v chladicí lázni. Nejprve je zařazen odlučovač vlhkosti, kde dochází ke kondenzaci vodní páry a dehtu. Za ní následují minimálně 3, v optimálním případě 5, "bublaček" s 50 ml rozpouštědla. První tři „bublačky“ jsou společně s odlučovačem vlhkosti ponořeny do vodní lázně o teplotě 20 °C, poslední dvě jsou v lázni o teplotě -20 °C. Za tuto lázeň je možno zařadit ještě další odlučovač dehtu, např. s aktivním uhlím, který odlučuje případný nezachycený zbytkový dehet, zejména ve formě aerosolu, aby nedocházelo ke znečištění čerpadel a průtokoměrů. Optimální průtok je uváděn v rozmezí 0,1–0,6 m³.hod⁻¹.

Jako rozpouštědel se využívá středně vroucích polárních rozpouštědel mísitelných s vodou, nejčastěji isopropanol nebo aceton. Při použití těkavého acetonu je třeba zabránit vzniku odparu snížením teploty. Problémy většinou bývají se zachycováním těžších složek dehtu, které tvoří aerosoly. Aby se zabránilo jejich tvorbě, je třeba snížit průtok plynu. Dalším opatřením je použití odběrových nádobek s fritami, popř. nádoby naplnit skleněnými kuličkami. Na tvorbu aerosolu nemá podstatný vliv teplota odběru. K účinnosti zachycování dehtu vyšší než 97 % je třeba použít 5–6 odběrných baněk.

Analýzu odebraného vzorku je možno provést buď gravimetrickou metodou, nebo pomocí plynové chromatografie (pro detekci se používají plamenově-ionizační nebo hmotnostně-spektrografické detektory). Obě metody bohužel přinášejí rozdílné výsledky. Při gravimetrickém vyhodnocení při úpravě vzorků nastává úplná ztráta těkavých látek

(skupina 3) a částečně také lehčích PAH (skupina 4). Na druhou stranu při použití plynové chromatografie nejsou detekovány látky ze skupiny 1 a ze skupiny 6 (7 a vícepruhové PAH) - viz. rozdělení dehtů v kap. 6.3. Obecně lze říci, že při použití plynové chromatografie je obsah dehtu ve vzorku větší.

6.6 Požadavky kvality plynu

Z předchozích Kap. 4, 5 a 6 jasně vyplývá, že složení plynu, a obsah kontaminantů v něm, je u různých zplyňovačů značně rozdílný. Tyto vlastnosti mají pak vliv na konečné využití a případné čištění plynu. Nejjednodušší způsob využití plynu je jeho přímé spalování v hořáku. Většinou však chceme plyn aplikovat do kogenerační jednotky, a to buď se spalovacím motorem, nebo plynovou turbínou. V oblasti vývoje je prozatím možnost použití plynu v palivovém článku nebo pro produkci kapalných biopaliv II. generace.

U jednotlivých zařízení se však výrazně liší požadavky na čistotu plynu, a to nejen podle odlišných typů zařízení, ale také podle výrobců dané technologie. Protože cílem práce má být čištění plynu pro jeho aplikaci do spalovacího motoru, budou zde uváděné požadavky na jeho kvalitu, zaměřené zejména tímto směrem. Ostatní oblasti budou zmíněny spíše okrajově.

- Přímé spalování v hořácích – pro tento způsob využití není praktické omezení z hlediska samotného hořáku. Je důležité, aby výsledné spaliny splňovaly předepsané emisní limity. Také je třeba zajistit, aby nedocházelo k tvorbě nánosů prachu a dehtu vlivem jeho kondenzace. Tudiž teplota plynu a povrchu potrubí by neměla klesnout pod 300–350 °C [41]. S tím jsou pak spojeny vyšší nároky na armatury, u kterých je většinou teplotní maximum okolo 500 °C. Pro vyšší teploty již jejich pořizovací cena neúměrně stoupá. Kvůli obsahu kyselých složek je vhodné provádět přírodní potrubí z nerezových materiálů.

- Plynové turbíny – kvůli erozi lopatek je nezbytné zbavit se prakticky veškerých prachových částic z plynu. Problematické jsou také alkalické kovy a síra z důvodů tvorby nánosů a vysokoteplotní koroze (u teplot přes 800–850 °C) [15,42]. Obsah dehtu v plynové turbíně je také velmi přísně limitován, očekává se však, že vyhoří ve spalovací komoře a není nutné řešit jeho odstranění.

- Palivové články – využívání palivových článků ve zplyňovacích technologiích je ve fázi vývoje a výzkumu. Vysoké požadavky na kvalitu plynu, zejména přítomnost sirných látek, velmi prodražují celou technologii [43,44]. Odolnost palivových článků proti otravě či zauhlikování vzrůstá s rostoucí teplotou, proto jsou nejvýhodnější články typu SOFC [45].



Obr.č. 13 Spalování plynu ve Vápence Prachovice

Tab. 7 Limity obsahu polutantů v plynu pro různé technologie [15,23,25,45]

Technologie	Dehet	Tuhé částice	Sloučeniny síry	Alkálie
Spalování v hořáku	bez omezení			
Plynová turbína	0 ppm	< 1-10ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Palivový článek	0 ppm	<100ppm	<1ppm	< 1-10 ppm
Spalovací motor	<50-100mg.m _n ⁻³	<50mg.m _n ⁻³	viz. dále	viz.dále

• **Spalovací motory** – požadavky na kvalitu a čistotu plynu se zvyšují s pokračujícím vývojem samotných motorů. Důležitý je zejména nízký obsah dehtů a prachu. Dehet tvoří při ochlazení stabilní jemné aerosoly a kondenzuje na studených površích v motoru [25,45,46]. Tvoří se neodstranitelné nánosy, které mohou karbonizovat a následně způsobit destrukci celého motoru [47]. Jak je patrné z Tab. 8 požadavky výrobců spalovacích motorů na kvalitu plynu se výrazně odlišují. Lze to přičíst zejména malým zkušenostem s provozem těchto jednotek na dřevoplyn.

Tab. 8 Požadavky výrobců spalovacích motorů na kvalitu dřevoplynu [25,45,46,48]

		Jenbacher	Man	Caterpillar	Deutz AG
dehet	mg.m _n ⁻³	Není uvedeno			
kondenzát	-	0	0	0	0
prach	mg.m _n ⁻³	< 6	< 1,4	< 0,8	< 1,2
sloučeniny síry	mg _{H2S} .m _n ⁻³	< 97	< 2000	< 285	<294
Si	mg.m _n ⁻³	< 0,03	< 0,7	< 0,75	< 1,17
Cl	mg _{HCl} .m _n ⁻³	< 14	< 14	< 95	< 12
NH ₃	m g.m _n ⁻³	< 7	< 50ppm	< 14	< 4

Požadavky na kvalitu plynu se ještě zpřísní, pokud je motor osazen katalyzátorem pro redukci emisí NO_x [25]. Povoleno obsah H₂S se pak dle firemních údajů Jenbacher snižuje o 50 %, u HCl a HF je jakákoliv přítomnost nežádoucí [48].

Co se týká obsahu dehtu v plynu, výrobci motorů požadují, aby plyn neobsahoval žádný kondenzát. Konkrétní, přímé limity obsahu dehtů v plynu uváděny nejsou [48]. Tyto se objevují spíše v teoretických publikacích, kde se limity pohybují v intervalech 50–100 mg.m_n⁻³ [23,46,49].

7 METODY ČIŠTĚNÍ PLYNU

Produkce dehtu při zplyňování dřeva je mnohem větší než u uhlí nebo rašeliny a tento dehet bývá tvořen těžšími, stabilnějšími aromatickými látkami [14]. Ty mohou částečně reagovat při vzniku sazí, které ucpávají filtry a armatury, což je problém obzvláště se týkající právě zplyňování biomasy. To znamená, že technologie vyvinuté pro odstraňování dehtu při zplyňování uhlí nemusí být přímo přenositelné na zplyňování biomasy. Proto je cílem celé řady výzkumů snižovat tvorbu dehtu při zplyňování biomasy, respektive je účinně odstraňovat.

Opatření ke snížení obsahu dehtu v plynu lze rozdělit podle nejrozličnějších kritérií, v první řadě ale na primární a sekundární.

7.1 Primární opatření

Jedná se o opatření aplikovaná uvnitř reaktoru. Mají potenciál zvýšit celkovou účinnost přeměny energie a současně omezují potřebu odstraňovat dehet z plynu mimo reaktor, s čímž je spojen i pokles investičních a provozních nákladů. Obecně jsou používány dva následující postupy.

7.1.1 Termický rozklad a částečná oxidace

Bez přítomnosti katalyzátoru lze dehet úspěšně termicky štěpit při teplotách nad cca 1000 °C, v ideálním případě přes 1200 °C, což však klade velké nároky na používané materiály [15]. Minimální teplota pro požadovanou účinnost destrukce není charakterizována a závisí na typu dehtu vznikajícího v reaktoru. Např. pro protiproudé sesuvné zplyňovače, kde se typicky tvoří primární dehet, může být dostatečná již teplota okolo 900 °C. Literatura uvádí, že dehet rychle teplotně degraduje nad teplotou 950 °C [50]. Avšak dehet pocházející z biomasy je odolnější vůči teplu, a tím pádem se samotným teplem krakuje obtížněji. Určité tepelné krakování dehtu zajišťují i zvýšené teploty v šachtách zplyňovacích zařízení s fluidním ložem. Degradace dehtu může také částečně proběhnout i při delším setrvání na teplotě zplyňování, ale zvláště účinná je při teplotách vyšších než 1300 °C, při zplyňování kyslíkem [1,14]. Další z forem je přímý kontakt s nezávisle otápeným horkým povrchem, což vyžaduje značnou dodávku energie a tak snižuje celkovou účinnost. Také toto je účinné pouze částečně, a to díky tomu, že se musíme spoléhat na dobré promísení. Zvýšení teploty je obvykle dosaženo částečným spálením vyrobeného plynu, kdy je do reaktoru přiváděn sekundární a případně i terciární vzduch. Kromě termického krakování zde dochází také k reakci molekul dehtu s molekulami kyslíku [51] a jejich rozkladu. Avšak nadměrný nebo nevhodný přívod vzduchu může způsobovat vychlazování sekundární reakční zóny, a tím pokles štěpení, případně spalování dehtu. Vlivem přívodu vzduchu do reaktoru dochází k nárůstu podílu dusíku v plynu, spálení části výhřevných složek plynu, což způsobuje pokles výhřevnosti až o 25-30 % [14] (záleží na užitém oxidačním činidle – vzduch/O₂). Jinou variantou je ohřev plazmou, což je ovšem vhodnější pro likvidaci odpadu, kde je elektřina potřebná pro tvorbu plazmy vedlejším produktem. Všechny zmíněné postupy výrazně oslabují ekonomickou stránku zplyňování, a proto v případě zplyňování biomasy není termický rozklad vhodnou a perspektivní metodou k redukci obsahu dehtu v plynu.

7.1.2 Katalytický rozklad

Zplyňování biomasy produkuje jiný druh dehtu než uhlí a obsahuje podstatně větší množství naftalenu a těžších stabilních složek PAH. Relativní množství PAH komponent v celkovém množství dehtu se s růstem zplyňovací teploty zvětšuje. Tyto komponenty, pokud vzniknou,

jsou velmi stabilní a je velmi obtížné je odstranit bez použití katalyzátorů. Vysokoteplotní katalytické čištění plynu (aktivita katalytických látek bývá v rozpětí teplot 500-900 °C) je slibná alternativa řešení provozních problémů způsobených dehtem [52]. Některé z katalyticky efektivních materiálů jako např. dolomit, olivín, křemenný písek a jiné minerální a kovové látky, mohou být principiálně užity jako aditiva do fluidního lože při zplyňování. Katalyzátory mohou být dávkovány buď v pevném stavu přímo do lože, nebo pomocí mokrého nanášení na dávkované palivo [53].

Jako nejvhodnější se pro svou dostupnost, cenu a vlastnosti jeví vápenaté, přírodní materiály, zejména dolomit nebo olivín. Výhodou dolomitu je fakt, že ze všech studovaných přírodních katalyzátorů na bázi vápence má nejlepší účinnost. Bohužel, při vysokých teplotách křehne, což zejména ve fluidních ložích způsobuje velký otěr. Z tohoto hlediska vychází lépe olivín [54,55,56].

Tento způsob je méně účinný než použití katalyzátoru separátně za zplyňovacím reaktorem, přináší však nespornou výhodu ve své relativní jednoduchosti (např. z pohledu dosažení teploty aktivity této látky, která se pohybuje v oblasti teplot 800–900 °C). Ve fluidním loži probíhají reakce velmi intenzivně díky poměrně vysokým teplotám a turbulentnímu proudění, avšak dochází k otěru katalyzátoru [56] a zvýšení obsahu prachových částic v plynu [57]. Problematická je otázka účinné granulometrie dávkovaného drceného katalyzátoru do fluidního lože, vzhledem k rozdílné specifické hmotnosti katalyzátoru a paliva, a dále chování fluidní vrstvy s více frakcemi pevné fáze.

Na druhou stranu v pevném loži bývá nedostatečný kontakt mezi katalyzátorem a dehtem, a proto není jejich destrukce tak účinná.

V 80. a 90. letech byl prováděn rozsáhlý výzkum katalytického rozkladu dehtu uvnitř reaktoru s řadou zajímavých výsledků. Současný výzkum naznačuje, že použití výše zmíněných tzv. *in situ* katalyzátorů sice může snížit úroveň dehtu, nicméně se jeví jako neefektivní přístup pro jeho kompletní odstranění – alespoň pro systémy zplyňování velkého měřítka [53,57]. Nicméně je možno dosáhnout nezanedbatelného snížení obsahu dehtu v produkovaném plynu (viz. níže), čímž se sníží velikost i zatížení následných filtračních tratí. V laboratorních podmínkách bylo dosaženo až 20–ti násobného snížení obsahu dehtu, u větších zařízení je však účinnost malá a nedostačující, obsah dehtu ve vystupujícím plynu se pohybuje od 0,5 do 2 g.m⁻³ [53,56].

Při správném nastavení parametrů provozu reaktoru, tj. zejména dodržení teplot a poměrů paliva a katalyzátorů, dochází ke zvýšení obsahu H₂ a CO v plynu a také k mírnému zvýšení výhřevnosti plynu [58]. Negativně se tato metoda projevuje na stabilitě a najíždění procesu zplyňování.

Tyto předpoklady potvrdily také experimenty provedené na VUT v Brně v letech 2004 a 2005, kdy došlo při aplikaci dolomitu do fluidního lože až k 60% poklesu obsahu dehtu [59]. Vlastnosti používaných katalyzátorů a chemické mechanismy jejich účinků budou popsány dále.

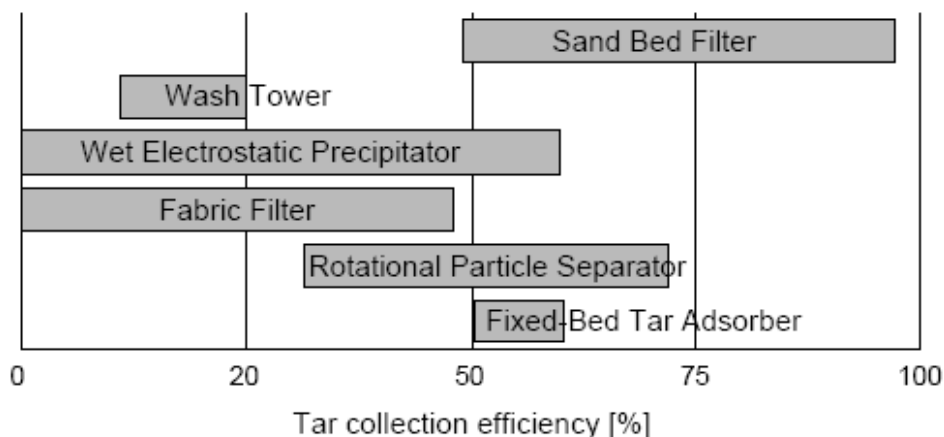
7.2 Sekundární opatření

Jedná se o dodatečné odstraňování dehtu v následných filtračních tratích. Existuje několik různých způsobů a metod odstraňování dehtu z plynu. Nejrozšířenější jsou dva směry: použití katalyzátorů (přírodní i průmyslové) a mokré metody (vypírka plynu). Další možnosti odstraňování dehtu z plynu jsou například [26]:

- Elektrostatické odlučovačky: dosahují účinnosti přes 99 % a jsou schopny odlučovat i částice menší než 0,1 μm. Jejich provoz je však drahý a objevují se problémy se

zalepováním a čištěním elektrod. Kvůli vysoké vlhkosti v plynu ze zplyňování je zde také riziko vzniku zkratů.

- Pevné bariérové filtry: nejsou příliš vhodné pro odstraňování dehtu, kvůli nesnadnému čištění filtračního koláče, který se tvoří na povrchu filtru.
- Cyklony: byly zkoušeny, ale neosvědčily se. Prach a lepkavý dehet velice rychle cyklony zanesou a zalepí. Jedinou možností je prvotní odstranění prachu v horkém cyklonu. I tak je ale účinnost cyklonů při zachytávání dehtu velmi nízká. Nejsou schopny zachytávat malé částice do 1 μm .
- Svíčkové filtry
- atd.



Obr.č. 14 Účinnost vybraných technologií při odstraňování dehtu [32]

V Tab. 9 je uvedeno pro srovnání několik metod odstraňování dehtu. Nelze jednoznačně říci, která z těchto metod je nejvhodnější. Jejich volba je výsledkem optimalizace a kompromisu mezi mnoha důležitými faktory, jako např. účinnost, tlaková ztráta, energetická náročnost, spolehlivost, univerzálnost, investiční a provozně ekonomické ukazatele, tvorba kontaminovaného odpadu, atd.

Tab. 9 Zbytkový obsah dehtu v plynu po čištění při vstupní koncentraci 500 $\text{mg}/\text{m}_{\text{n,sp}}^3$ [25]

Technologie	na výstupu ($\text{mg} \cdot \text{m}_{\text{n,sp}}^{-3}$)
in situ katalyzátor	50 – 200
částečné spalování	10 – 100
vnější katalyzátor	50 – 250
vymývací věž (wash tower)	300 – 400
rozprašovací věž (spray tower)	400 – 500
sítová kolona	100 – 200
plněná kolona	100 – 200
sítová kolona, rozpouštědlo	10 – 100
pračka Venturi	40 – 200
adsorpce	50 – 200
spolu-adsorpce na filtr.koláči	200 – 500
chlazený elektrostat. odlučovač	5 – 50

7.2.1 Vypírka plynu vodou

Vypírka plynu je metoda založená na umělé kondenzaci složek dehtu. Dalšími uplatňujícími se fyzikálními jevy jsou rozpouštění složek dehtu v prací koloně, kolize kapiček dehtu s kapkami prací kapaliny, difúze, popř. jiné [25]. Tento způsob čištění a chlazení plynu je jednoduchý, lze říci ověřený, má však dvě zásadní nevýhody. Degraduje teplo obsažené v plynu, čímž se ztrácí významná část tepelné energie. Druhou, ještě zásadnější nevýhodou je vznik odpadní vody znečištěné dehtem, fenoly a dalšími látkami (NH_3 , HCl , HCN), což znemožňuje biologické metody čištění odpadní vody. Likvidace této kontaminované odpadní vody je velice komplikovaná a není možno ji provádět v běžných čistírnách odpadních vod. V současnosti existuje v ČR patrně pouze jedno pracoviště ve Vřesové, které tento odpad přijímá a dále zpracovává. Vodní pračka dehet nelikviduje, pouze jeho likvidaci převádí z čištění plynu do vody. Tento problém může odstranit používání organických rozpouštědel, např. metylesteru řepkového oleje, jejichž likvidaci řeší následné spalování [1].

7.2.2 Absorpce v organických rozpouštědlech

Oproti používání vody, má praní plynu pomocí pracích olejů několik výhod. Složky dehtu a prací kapaliny jsou vzájemně dobře rozpustné, tudíž tvořící se kapičky dehtu nejsou stabilní. Lze také dosáhnout nižšího rosného bodu dehtu ($40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$) i při provozu za vyšších teplot [23]. Největší výhodou je fakt, že nedochází k produkci odpadní vody.

Nejčastěji se k praní plynu používá metylester řepkového oleje (bionafta) [25]. S rostoucím obsahem dehtu v pracím oleji, klesá účinnost absorpce dehtu do oleje a vzrůstá zbytkový obsah dehtu v plynu. Znečištěný prací olej je možné buď spalovat [1] nebo jej regenerovat v desorbéru [60]. Tento způsob čištění plynu se používá např. u zařízení v rakouském Güssingu nebo u systému „OLGA“ vyvinutého holandským centrem ECN [60].

7.2.3 Adsorpce na pevných látkách

Další metodou k odstraňování dehtu z energoplynu je adsorpce na aktivním uhlí nebo obdobných uhlíkatých materiálech s velkým aktivním povrchem (dřevní uhlí, nespálený zbytek ze zplyňovacího procesu, apod.). Aktivní uhlí však dosahuje nejlepších výsledků, a to díky velkému aktivnímu povrchu ($400\text{--}1500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [61].

Adsorpce na začátku probíhá velmi rychle a zpomaluje se tehdy, když se tenze par adsorbované složky v aktivním uhlí blíží parciálnímu tlaku složky v plynu. Adsorpce uhlovodíků s vyšším bodem varu probíhá snadněji, výševroucí složky jsou dokonce schopny vytlačit již adsorbované lehčí uhlovodíky z aktivního uhlí [23].

Stejně jako při použití katalyzátoru, také u aktivního uhlí hrozí blokáce aktivního povrchu vlivem reakcí nežádoucích příměsí (H_2S , NH_3).

K adsorpci dehtu dochází i v průběhu samotného zplyňovacího procesu, kdy v reaktoru vznikají částice nespáleného paliva s velkým obsahem uhlíku a relativně velkou vnitřní plochou ($80\text{--}150\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [62], které jsou schopny adsorbovat poměrně velké množství dehtu [23]. Experimenty provedené na standu Biofluid na FSI v Brně v roce 2008 s adsorpcí dehtu na aktivním uhlí, dřevném uhlí a na koksu potvrdily tyto závěry. Aktivní uhlí odloučilo dehet s účinností přes 99 %, zbytkové množství dehtu bylo v jednotkách $\text{mg}\cdot\text{m}_n^{-3}$. Ze zbývajících materiálů pouze dřevěné uhlí vykazovalo relativně uspokojivou účinnost, okolo 70 % odstranění dehtu, což je dáno právě velikostí aktivního povrchu.

Problémem při aplikaci adsorpčního čištění je provozní teplota. Při experimentech na FSI bylo použito teplot v rozmezí $70\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, což je teplota, při které již dochází ke kondenzaci

celé řady složek dehtu – viz. Kap.6.3 a 6.4. S rostoucí teplotou pak účinnost adsorpce klesá [62].

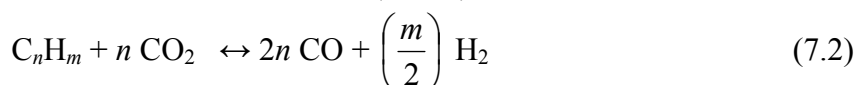
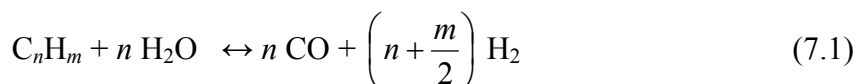
7.2.4 Využití katalyzátorů

Od poloviny 80. let se celá řada výzkumných pracovišť zabývá studiem možností využívání katalyzátorů pro úpravu syntézních plynů, zejména pro odstraňování dehtu. Působení a vlastnosti katalyzátorů byly již částečně popsány při katalytickém rozkladu uvnitř reaktoru (Kap. 7.1.2). Oddělená reakční nádoba umožňuje lepší řízení teploty a snížení turbulence v loži, což může přispět k prodloužení reakční doby.

Požadavky kladené na vlastnosti katalyzátorů lze shrnout asi následovně [53]:

1. Katalyzátor musí mít vysokou účinnost pro odstraňování dehtu.
2. Pokud je požadovaným produktem syntézní plyn, katalyzátor musí být schopen reformingu metanu.
3. Katalyzátor by měl produkovat vhodný poměr $H_2:CO$ pro následné technologie.
4. Katalyzátor by měl být odolný proti deaktivaci, zanášení uhlíkem a spékání.
5. Katalyzátor by měl být snadno regenerovatelný.
6. Katalyzátor by měl být pevný a odolný proti otěru.
7. Katalyzátor by měl být levný.

Redukce dehtu na povrchu katalyzátoru probíhá buď za přítomnosti vodní páry (rovnice 7.1) nebo CO_2 (rovnice 7.2) [50].



Kromě suchého a parního reformingu se na odstraňování dehtu za určitých podmínek podílí také hydrogenace, hydrokrakování, katalytické pyrolýzy a polymerace [23]. Všechny tyto reakce probíhají za přítomnosti katalyzátorů. Podrobný a přesný popis reakcí není zatím uspokojivě popsán. Pro jednotlivé složky dehtu je totiž odlišný, dále závisí na obsahu H_2 , H_2O a CO_2 v plynu a teplotě [23]. Studie provedené v laboratorních podmínkách prokázaly, že při teplotách přesahujících $850\text{ }^{\circ}C$ se více uplatňuje reakce suchého reformingu (7.2), která požaduje vyšší teploty, avšak je energeticky příznivější [81]. Další údaje jsou uvedeny v Kap. 8.6.1.

Obecně jsou používány k štěpení dehtu přírodní materiály, jako dolomity, zeolity a vápence, nebo různé průmyslové kovové katalyzátory na bázi Ni, Mo, Co, Pt, Ru a dalších prvků.

8 KINETIKA CHEMICKÝCH REAKCÍ

Podmínkou chemické reakce je srážka minimálně dvou částic (atomů, molekul, iontů) tak, aby mezi nimi mohly vzniknout nové vazebné síly, případně se jedna částice rozpadá na více částic. Základem představy o rychlosti chemických reakcí je proto úvaha o počtu srážek mezi reagujícími částicemi, včetně úvahy o tom, kolik z těchto srážek je účinných. [63, 64, 68].

Faktory ovlivňující rychlost chemické reakce [65, 66]:

- povaha reagujících látek
- koncentrace reagujících látek
- fyzikální podmínky (teplota, tlak)
- homogenita a velikost částic
- katalýza (pozitivní/negativní; homogenní/heterogenní)

Řád reakce je definován jako součet exponentů, na něž jsou umocněny koncentrace reagujících látek v kinetické rovnici, popisující průběh dané reakce. Může nabývat hodnot kladných, záporných, popř. může být roven nule.

Mechanismus určité reakce představuje soubor elementárních dějů, jejichž sled uspokojivě vystihuje průběh dané reakce. Pro určitou reakci může být navrženo i více mechanismů, jež jsou ve shodě s jejím kinetickým popisem.

Molekularita reakce je definována jako minimální počet molekul, jejichž současná interakce vede k chemické přeměně. Tento pojem je spjat pouze s elementárními reakcemi a molekularita současně udává řád těchto elementárních dějů.

Katalyzátor je látka, která ovlivňuje rychlost chemické reakce. Rozlišujeme katalýzu pozitivní a negativní:

- **katalýza pozitivní** \Rightarrow zvýšení rychlosti chemické reakce
- **katalýza negativní** \Rightarrow snížení rychlosti reakce (inhibitory) [63]

8.1 Chemická rovnováha

V průběhu chemické reakce postupně klesá koncentrace reaktantů, což způsobí pokles reakční rychlosti. Naopak roste podíl produktů, a tím také rychlost protisměrné reakce, až dojde k nastavení dynamické rovnováhy mezi oběma ději. Tzn., že rychlosti obou reakcí jsou shodné a koncentrace reaktantů a produktů se nemění.

K vyjádření poměru mezi koncentrací reaktantů a produktů se používá rovnovážné konstanty K , např. pro rovnici $A + B \rightleftharpoons X + Y$:

$$K = \frac{[X] \cdot [Y]}{[A] \cdot [B]} \quad (8.1)$$

Je-li $K < 1$ ve směsi převažují reaktanty;

Je-li $K = 1$ je koncentrace reaktantů a produktů stejná;

Je-li $K > 1$ ve směsi převažují produkty;

Rovnovážná konstanta může být vyjádřena také pomocí jiných veličin, např. parciálních tlaků, látkových zlomků, látkových koncentrací reaktantů či produktů.

Porušením rovnováhy vnějším zásahem - akcí se vyvolá děj – reakce směřující ke zrušení tohoto vnějšího zásahu (Le Chatelierův princip) [66].

Vliv koncentrace:

- přidání výchozích látek posune reakci ve směru produktů;
- odebrání produktů posune reakci ve směru produktů.

Vliv teploty:

- snížení teploty posune reakci ve směru exotermického průběhu;
- zvýšení teploty posune reakci ve směru endotermického průběhu.

Vliv tlaku:

Projevuje se jen u plynů a jen v případě, že se liší počet molekul plynných složek na straně reaktantů a produktů (na levé a pravé straně rovnice) :

- pokud je více molekul plynu na levé straně rovnice, zvýšení tlaku podpoří průběh rovnice směrem k produktům;
- pokud je více molekul plynu na pravé straně rovnice, podpoří průběh rovnice směrem k produktům snížení tlaku;
- pokud je počet plynných molekul na levé i pravé straně rovnice shodný, změna tlaku průběh reakce neovlivní.

Vliv inerty:

Přídavek inertní složky do směsi způsobí snížení parciálních tlaků nebo koncentrací složek, což se pak u plynů projeví stejným dějem, jako při snížení tlaku.

Katalyzátory hodnotu rovnovážné konstanty neovlivňují, pouze urychlují ustavení rovnovážného stavu.

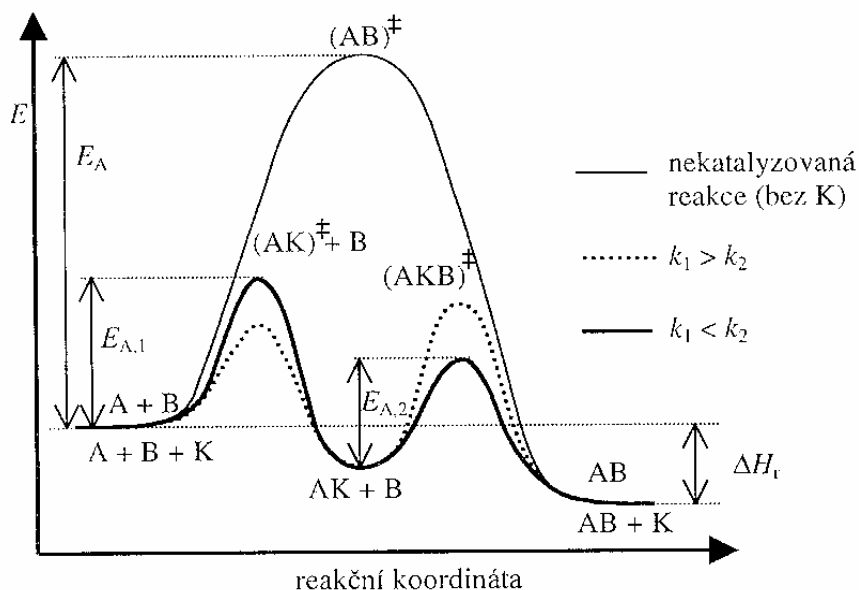
8.2 Katalýza, funkce katalyzátoru

Katalýzou se nazývá změna rychlosti chemické reakce způsobená látkami, které se reakcí chemicky nezmění. Již nepatrné množství těchto látek - katalyzátorů může značně ovlivnit rychlost reakce.

Katalyzátory mohou nejen reakci urychlit, ale i vyvolat reakci, která by bez katalyzátoru vůbec neprobíhala, popřípadě přidáním katalyzátoru můžeme reakci vést ke vzniku určitých produktů (u bočních reakcí) - tzv. *selektivní katalýza*.

Katalyzátor se během reakce nespotřebovává, účastní se totiž tvorby nestálých meziproduktů, které se dále rozpadají za vzniku produktu a katalyzátoru. Do chemické rovnice celkové chemické přeměny proto nemusíme katalyzátor zahrnout. Katalyzátor nemá vliv na množství přeměněného produktu, neposunuje tedy chemickou rovnováhu [67].

Mechanismus reakce s katalyzátorem je jiný než bez katalyzátoru, jednotlivé reakční kroky mají nižší aktivační energii než u původní reakce, proto má více molekul při srážce dostatečnou energii pro tvorbu aktivovaného komplexu a reakce běží rychleji.



Obr.č. 15 Energetický diagram katalyzované a nekatalyzované reakce [66]

Nekatalyzovaná reakce probíhá přes vysokou energetickou bariéru (aktivační energie E_A) pomalu (Obr.č. 15). Částice s nejvyšší energií $(AB)^{\ddagger}$ se nazývá aktivovaný komplex, ve kterém jsou částečně narušeny staré vazby a částečně vytvořeny vazby nové. Za přítomnosti katalyzátoru se reakce uskuteční novým, energeticky výhodnějším mechanismem. Látka A vytvoří s katalyzátorem aktivovaný komplex $(AK)^{\ddagger}$ s podstatně nižší aktivační energií ($E_{A,1}$), proto reakce probíhá rychle. Vzniká nestabilní mezireakční produkt AK, který přes nízkou energetickou bariéru velmi rychle reaguje s látkou B (aktivovaný komplex $(AKB)^{\ddagger}$ s aktivační energií ($E_{A,2}$)) za vzniku produktu AB a za regenerace katalyzátoru.

Katalyzátor neovlivňuje energii výchozích látek a produktů, proto reakční teplo (entalpie) reakce je stejné u katalyzované i u nekatalyzované reakce (jedná se o stavovou veličinu, rozdíl reakčních entalpií nezávisí na cestě) [68]. Rozlišujeme katalýzu homogenní, kdy katalyzátor i reagující látka jsou v téže fázi, a heterogenní neboli kontaktní. Zde je katalyzátor zpravidla tuhá látka a vlastní reakční směs je plynná nebo kapalná. Na heterogenní katalýze je v průmyslové praxi založena celá řada chemických procesů. Heterogenní katalyzátor by měl mít co největší styk s reaktanty, proto bývá většinou umístěn na porézním nosiči (aktivní uhlí, keramika, silikagel). Také je důležitá jeho vysoká aktivita po dlouhou dobu životnosti.

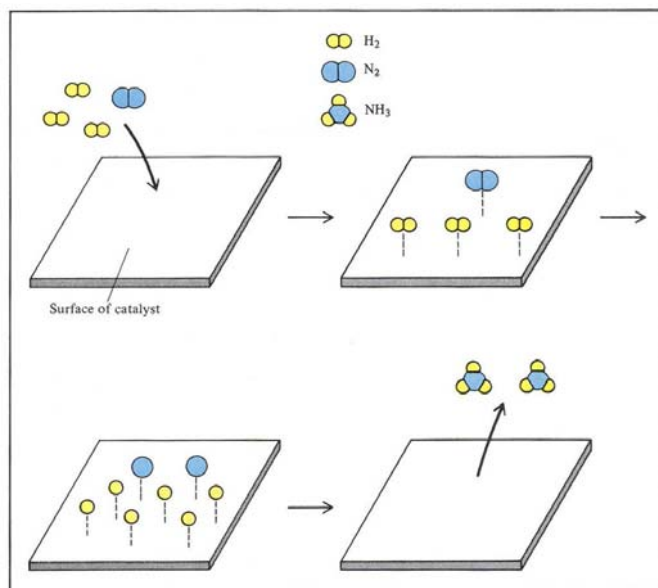
Podle funkce katalyzátoru lze heterogenní katalytické reakce dělit na dvě skupiny:

- oxidačně-redukční
- acidobazické

Do skupiny oxidačně-redukčních heterogenních katalytických reakcí patří např. různé hydrogenační, dehydrogenační, oxidační reakce (oxidace uhlovodíků).

Heterogenní katalýza zahrnuje 5 kroků [64]:

- a) difuze výchozích látek k povrchu katalyzátoru,
- b) adsorpce výchozích látek na povrch katalyzátoru,
- c) vlastní chemická reakce mezi reaktanty sorbovanými ve vzájemné blízkosti,
- d) desorpce produktů z povrchu katalyzátoru,
- e) difuze produktů od povrchu katalyzátoru.



Obr.č. 16 Schématický průběh reakce na pevném katalyzátoru [68]

Řídicím dějem heterogenní katalýzy může být kterýkoliv z výše uvedených dějů, nejčastěji je to však krok c), tedy chemická reakce v povrchu. Nejčastějším typem heterogenních reakcí tohoto typu jsou reakce na styku plynné a tuhé fáze. Tuhá fáze zde má funkci sorbentu, většinou chemické povahy. Chemisorpční rovnováha se ustaví rychle ve srovnání s rychlostí chemického děje, která je úměrná frakci obsazeného povrchu θ , která je dána izotermou sorpční povahy.

Představa o působení pevných katalyzátorů je založena na existenci aktivních center. Aktivní centra pevného katalyzátoru jsou ta povrchová místa, na kterých se právě odehrávají reakce. Je zřejmé, že účinnější katalyzátory se budou vyznačovat velkým povrchem. Proto se často používají katalyzátory ve formě látek práškových, pórovitých nebo houbovitých. V některých případech může dojít k tomu, že aktivní centra katalyzátoru se obsadí jinou látkou, čímž katalyzátor tím ztratí schopnost reakci urychlovat. Látky, které ničí schopnost katalyzátoru, se nazývají katalytické jedy.

Látky, které zesilují účinnost katalyzátorů se nazývají promotory. Mechanismus promotorů může být zcela odlišný, v některých případech ani nemusí být zcela vysvětlen. Jeho účinek závisí na jeho obsahu v katalyzátoru, často má závislost aktivity katalyzátoru na obsahu promotoru při určité koncentraci své maximum [69]. Účinky promotoru lze rozdělit na chemické a texturní.

Jsou známy také látky, které naopak brzdí rychlost reakce látek, které spolu jinak velmi ochotně reagují. Těmto látkám říkáme negativní katalyzátory nebo také inhibitory nebo stabilizátory [67,70].

8.3 Požadavky kladené na katalyzátory

Katalyzátory je vždy nutné posuzovat společně s používaným reaktorem. Katalyzátor, který má dobré výsledky v jednom typu reaktoru, nemusí tyto výsledky vykazovat v jiném zařízení. Konkrétní požadavky kladené na katalyzátor vycházejí z dané reakce, z vlastností katalyzátoru a z požadavků na kvalitu produktu [69]. Pro posouzení vhodnosti určitého katalyzátoru jsou významné zejména tyto vlastnosti:

- **Přiměřená aktivita** – pojem aktivity není zcela jednoznačně definovaný, v podstatě charakterizuje schopnost katalyzátoru urychlovat danou reakci. Je důležité, aby

katalyzátor měl přesně danou aktivitu. Pokud by aktivita byla malá, bude reakce probíhat pomalu, při příliš vysoké aktivitě hrozí přehřívání vrstvy katalyzátoru v důsledku vysoké rychlosti reakce.

- **Vysoká selektivita** – je jednou z nejdůležitějších vlastností, neboť katalyzátor by měl iniciovat pouze žádané reakce a neměl by podporovat vznik vedlejších produktů.
- **Vhodný tvar zrn** – je neméně důležitou charakteristikou. Vhodný tvar musí zajistit co možná největší aktivní povrch katalyzátoru a zároveň minimalizovat tlakové ztráty při proudění skrze katalytickou vrstvu.
- **Mechanická odolnost** – při špatné mechanické odolnosti dochází k drolení a rozdrcení zrn katalyzátoru. To má za důsledek jednak ucpávání reaktoru, tvorbu kanálů a zhoršení účinnosti reaktoru, nárůst tlakové ztráty, ale v neposlední řadě také úlet drobných částí katalyzátoru v plynu.
- **Stálost aktivity a selektivity během provozu** – ačkoliv aktivita katalyzátoru během provozu reaktoru klesá, je třeba, aby výsledné parametry reaktoru byly pokud možno konstantní. Toho lze dosáhnout regulací provozních podmínek, zejména teploty či průtoku plynu.
- **Životnost** – závisí nejen na vlastnostech samotného katalyzátoru, ale i na typu použitého reaktoru. Je také rozdíl, zda se jedná o životnost katalyzátoru mezi dvěma regeneracemi nebo o celkovou životnost. Doba životnosti katalyzátorů se může pohybovat od minut až po několik let [69].
- **Regenerovatelnost** – při praktickém použití se většinou nepodaří obnovit vlastnosti katalyzátoru na 100 % původních hodnot, ale regenerací lze výrazně prodloužit životnost katalyzátoru.
- **Cena** – ceny katalyzátorů se mohou výrazně lišit od stovek korun za tunu (dolomit) až po tisíce eur za kg. Při ekonomické kalkulaci nelze brát na zřetel pouze samotnou cenu materiálu, ale je třeba ji vztáhnout k aktivitě a životnosti daného katalyzátoru.

8.4 Deaktivace katalyzátoru

Na katalyzátor během jeho provozu působí celá řada faktorů, které mohou způsobit zhoršení jeho vlastností. Některé z nich působí pozvolna, jiné mohou zničit katalyzátor v relativně krátké době [16,23,51,54,69,73]. Mezi hlavní příčiny poklesu aktivity lze řadit:

- **Tepelnou nestabilitu katalyzátoru neboli slinování** – vlivem vysoké teploty dochází ke spojování jemných krystalů ve větší celky, čímž se snižuje aktivní povrch, a klesá tak aktivita katalyzátoru [57,73].
- **Zanášení katalyzátoru** – vlivem jemných prachových částic dochází k zanášení pórovité struktury katalyzátoru, což snižuje jeho aktivní povrch.
- **Otravu katalyzátoru katalytickými jedy** – k „otravě“ dochází adsorpcí nežádoucí látky do povrchu katalyzátoru. Důležité je si uvědomit, že rozlišujeme vratnou a nevratnou otravu katalyzátoru. V některých případech je možné pomocí desorpce jedu nebo jeho samovolným rozložením obnovit původní vlastnosti katalyzátoru.

8.5 Katalyzátory na bázi kovů

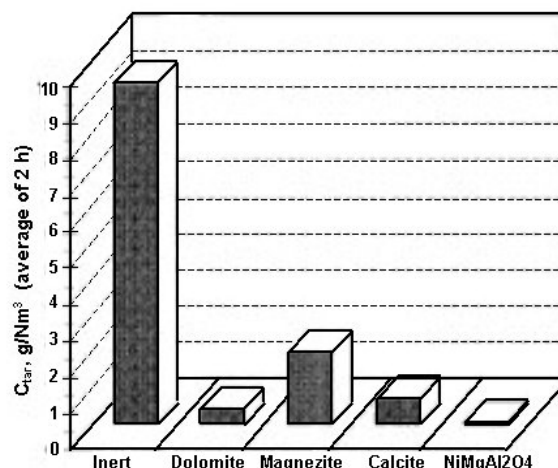
V petrochemickém průmyslu jsou využívány např. pro reforming nafty a zemního plynu na syntetický plyn, pro odstraňování CO_2 , získávání vodíku pro palivové články, atd. Z katalyzátorů na kovové bázi je při čištění energoplynu od nežádoucích látek, zejména dehtu, nejběžnější nikl nanesený na různých nosičích (aluminy či aluminosilikáty). Používáním niklových katalyzátorů roste obsah H_2 a CO v plynu, metan a vyšší uhlovodíky jsou redukovány nebo odstraněny. Některé studie také ukazují, že nikl redukuje i množství NH_3 v plynu.

Zjednodušený mechanismus pro katalytický reforming dehtu je podrobně popsán v literatuře [71,72]. Nejdříve je metan nebo jiný uhlovodík adsorpcí oddělen na aktivních centrech niklu, kde nastává odštěpení vodíku. Voda je adsorpcí oddělena na keramickém nosiči, hydroxyluje povrch. Při příhodné teplotě migrují OH radikály na stranu kovu, řídí oxidaci fragmentů středních uhlovodíků a povrchového uhlíku na $\text{CO} + \text{H}_2$.

Komerční niklové katalyzátory můžeme rozdělat na dvě skupiny:

- pre-reformingové, pracující v nižších teplotách (okolo 450–500 °C)
- reformingové, pracující při teplotách 750–900 °C

Uměle vyrobené kovové katalyzátory obecně dosahují vyšší aktivity a účinnosti při odstraňování dehtu, lze je také provozovat za nižších teplot. Další výhodou je možnost použití vyšších prostorových rychlostí umožňujících konstrukci kompaktnějšího reaktoru [23]. Jejich pořizovací cena je však mnohem vyšší než u přírodních katalyzátorů [56,73]. Nevýhodou kovových katalyzátorů je také jejich poměrně snadná náchylnost k deaktivaci – viz. Kap 8.4.



Obr.č. 17 Obsah dehtu v plynu při použití různých katalyzátorů v sekundárním loži [56]



Obr.č. 18 Ni katalyzátor před použitím – ilustrační foto



Obr.č. 19 Ni katalyzátor po použití – ilustrační foto

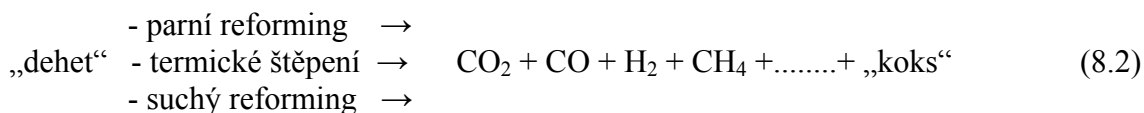
8.6 Přírodní katalyzátory

Úvodní informace k problematice využívání přírodních katalyzátorů jsou uvedeny v Kap. 7.1.2 a 7.2.4. Přírodní katalyzátory na rozdíl od průmyslových nedosahují zdaleka tak vysoké aktivity rozkladu dehtů [53,57,74]. Na druhé straně mají celou řadu výhod a dobrých předpokladů pro jejich využívání k odstraňování dehtů z energoplynu [53,57,74,75]:

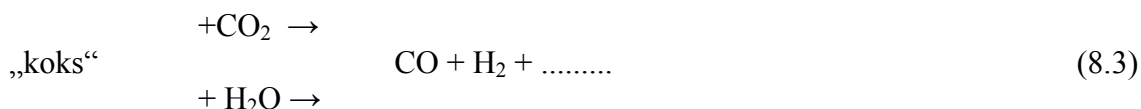
- jsou levné a relativně snadno dostupné
- oproti kovovým katalyzátorům nejsou náchylné k otravě a ke slinování
- při zakoksování jsou relativně snadno regenerovatelné
- vykazují relativně dobrou mechanickou odolnost

Druhou nevýhodou je pak vysoká pracovní teplota. Minimální provozní teplota je kolem 800°C [53,56], v optimálním případě okolo 900°C a více [23,50,73,76]. Je také nutno vytvořit rovnoměrné teplotní pole k zaručení průběhu reakce v celém průřezu. Ohřívát katalyzátor lze interně spalováním části plynu (úbytek výhřevnosti bude nižší než při termickém štěpení) nebo externě přívodem tepla z jiného zdroje. V obou případech probíhá ohřev na úkor účinnosti celého procesu.

V Kap. 8.4 jsou uvedeny možné příčiny deaktivace katalyzátorů. Z výše uvedených jevů je při užití přírodních katalyzátorů jediným rizikem náchylnost k tvorbě tzv. „zakoksování“, kdy se na katalyzátoru začnou usazovat sloučeniny uhlíku [56]. Tyto nánosy ucpávají pórovitou strukturu katalyzátoru a usazují se na povrchu částic, čímž snižují jeho aktivitu.



Tyto děje však nejsou nevratné. Jejich „směr“ je závislý na použité granulometrii, době setrvání a zejména na teplotě. Delgado [56] uvádí, že při užití dolomitu za podmínek, minimální teploty 840 °C, maximální velikosti zrn 1,9 mm a při množství katalyzátoru větším než 0,17 kg.h.m⁻³ dochází plynule ke zpětnému rozkladu tohoto „koku“.



Při dodržení uvedených podmínek pak nebyla pozorována deaktivace dolomitového katalyzátoru ani při 14 hodinovém experimentu - viz Obr.č. 20. Při dávkování dolomitu přímo do fluidní vrstvy je problém tvorby „zakoksování“ dolomitu odstraněn otěrem částic, neboť po kalcinaci křehne a měkne. Další možností regenerace je vypálení tohoto „koku“ v oxidační atmosféře. Nabízí se tedy možnost aplikace použitého vápenatého katalyzátoru ve fluidních kotlech.

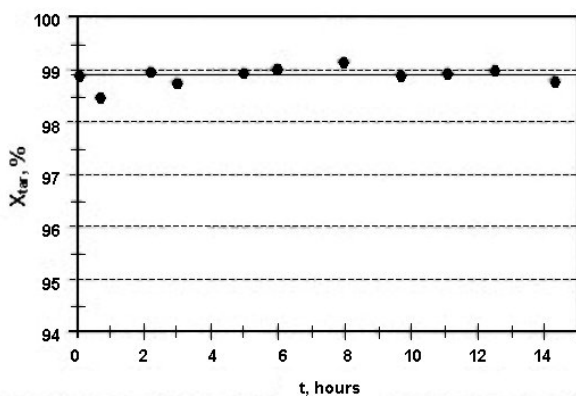
Další z nesporných výhod vápenatých katalyzátorů je schopnost odstraňovat kromě dehtu také sloučeniny síry a chlóru. Zde je zásadní rozdíl oproti kovovým katalyzátorům, pro které mohou být tyto látky zcela destruktivní. Odstraňování sirných a chlorových sloučenin pomocí vápenatých katalyzátorů jsou věnovány samostatně Kap. 9.2 a 9.3.

Byla testována celá řada přírodních materiálů jako např. dolomit, olivín, vápenec, zeolit, magnezit, a další [23,26,50,53,54,55,56,57,58,73,76]. Z těchto materiálů se jako nejvíce efektivní jeví dolomit (CaMg(CO₃)₂) a olivín (FeMg(SiO₄)₂). Vápenec i magnezit jsou také použitelné, nicméně nedosahují takové aktivity jako dolomit [53].

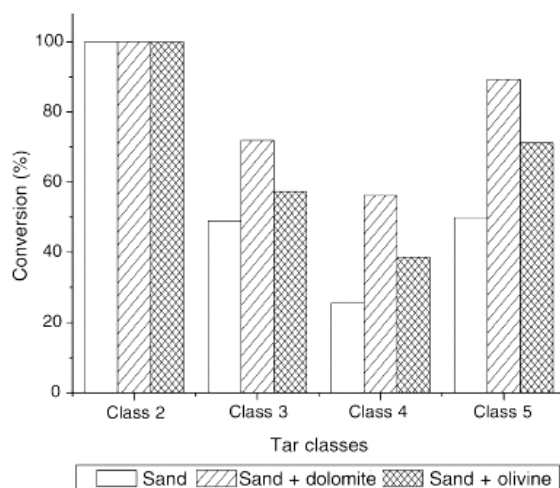
Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) je nejznámější a jednoznačně nejrozšířenější z přírodních materiálů používaných pro katalýzu štěpení dehtů. Dolomit není aktivní při parním reformingu metanu, proto se výrazně nesnižuje výhřevnost plynu štěpením nižších uhlovodíků [74]. Obecně lze říci, že účinnost odstranění dehtů dosahuje v tomto případě až 99 % [53,54,55,56,57,74] v závislosti na provozních podmínkách, což je zejména doba zdržení a teplota. Optimální teplotní podmínky se pohybují v intervalu 800–900°C, doba zdržení je okolo 0,3–0,8 sekundy. Přehled publikovaných údajů je uveden v Příloze 1 v tabulce, kterou zpracoval Sutton a kol. [53]

Aktivita dolomitu i vápence vzrůstá také s rostoucím poměrem Ca/Mg [57]. Vyšší aktivity dosahují dolomity s vyšším obsahem draslíku nebo oxidů železa, zejména Fe_2O_3 , ačkoliv tento jev není prozatím dostatečně vysvětlen. Jednou z příčin může být větší poróznost těchto dolomitů [53,74,75]. Pro aktivitu dolomitu při štěpení dehtů je nesmírně důležitá jeho kalcinace. Po ní vzrůstá aktivita dolomitu až 10× [53].

Je však nutné si uvědomit, že vlastnosti různých materiálů označovaných jako dolomit se značně mění dle lokality původu, zejména podílem Ca/Mg, obsahem nejrozličnějších přísad (SiO_2 , oxidy železa, apod.), ale také krystalickou stavbou. To má pak zásadní vliv na jejich aktivitu při štěpení dehtu. Není tedy možné příliš zobecňovat publikované výsledky bez bližší specifikace daného dolomitu.

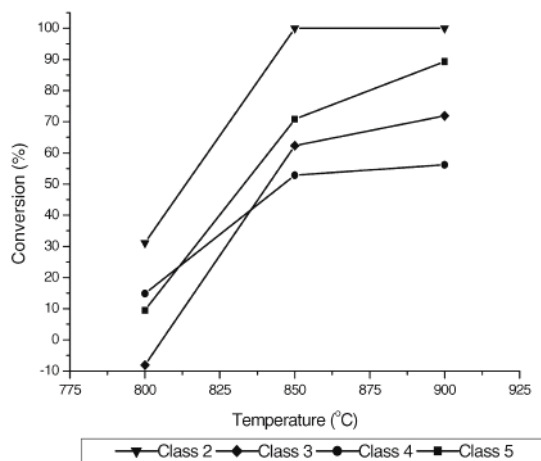


Obr.č. 20 Účinnost odstranění dehtu s použitím dolomitu při dlouhodobém experimentu ($T_{lože} = 879^\circ\text{C}$) [56]

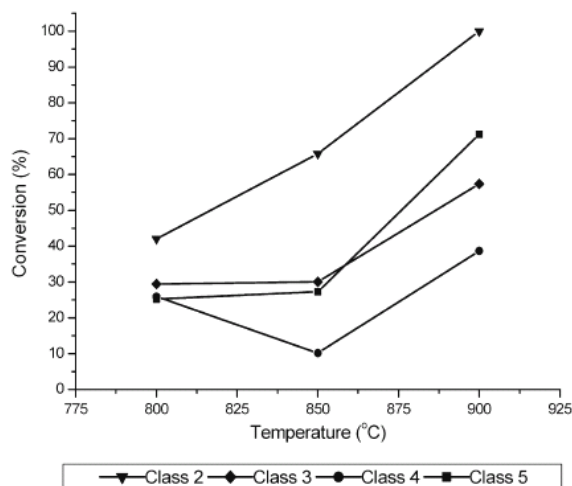


Obr.č. 21 Konverze dehtu při použití rozličných aditiv ($T=900^\circ\text{C}$) [77]

Zajímavou alternativou dolomitu je použití olivínu ($\text{FeMg}(\text{SiO}_4)_2$) [55,56,57,74]. Přesný mechanismus katalytické aktivity olivínu při štěpení dehtů není prozatím znám. Předpokládá se, že rozhodujícím faktorem je přítomnost železa na povrchu olivínu [74]. Bohužel, olivín není tak rozšířený minerál jako dolomit, a není proto tak snadno dostupný. Jeho využití je vhodnější při přímé aplikaci do fluidních generátorů, neboť vykazuje lepší mechanickou odolnost proti drolení [54,74,75]. Aktivita dolomitu při srovnatelných podmínkách je cca 1,4× vyšší než u olivínu [74]. Jedním z důvodů může být i podstatně nižší měrný povrch, který je zhruba 20× menší [75].



Obr.č. 22 Konverze různých tříd dehtu dle klasifikace ECN při použití dolomitu [77]



Obr.č. 23 Konverze různých tříd dehtu dle klasifikace ECN při použití olivínu [77]

Na Obr.č. 22 a Obr.č. 23 jsou uvedeny poměrně zajímavé závislosti konverze dehtu různých tříd dle klasifikace ECN (viz. Kap. 6.3). Je evidentní, že nejlepší konverze dosahují složky třídy 2, nejhorší naopak dehty z třídy 4. Zajímavá je také rozdílná závislost konverze dehtu na teplotě pro dolomit a olivín.

Většina výsledků, publikovaných v odborné literatuře, zabývajících se rozkladem dehtu pomocí přírodních katalyzátorů pochází z laboratorních aplikací. Zpravidla byl použit modelový plyn a nikoliv reálný plyn ze zplyňování biomasy.

8.6.1 Zjednodušený kinetický model štěpných reakcí s vápennými katalyzátory

V odborné literatuře je poměrně málo dostupných informací o detailním kinetickém popisu štěpení dehtu a reakcí hlavních složek plynu při použití dolomitu. Hlavním důvodem je zejména fakt, že dehet obsahuje širokou škálu složek velmi rozmanitých vlastností a velmi rozdílné tepelné stability – viz. Kap.6.3.

Obecně lze pro výše popsany mechanismus štěpení dehtu (8.2) zapsat zjednodušený kinetický model štěpných reakcí [73,78]:

$$-r_{\text{dehet}} = k \cdot C_{\text{dehet}} + k' \cdot y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{dehet}} + k'' \cdot y_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{dehet}} + k''' \cdot y_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{dehet}} + \dots =$$

$$= (k + k' + k'' + k''' + \dots) \cdot C_{\text{dehet}} = k_{\text{ap}} \cdot C_{\text{dehet}} \quad (8.4)$$

kde k, k', k'', k''', \dots jsou rychlostní konstanty jednotlivých složek

y_{X}, \dots jsou koncentrace jednotlivých složek plynu

C_{dehet}, \dots je obsah dehtu v plynu [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{n, sp}}$]

k_{ap}, \dots kinetická konstanta celkové přeměny dehtu

$$k_{\text{ap}} = k + k' + k'' + k''' + \dots = \frac{-\ln(1 - X_{\text{dehet}})}{\tau} \quad (8.5)$$

kde X_{dehet}, \dots je stupeň rozkladu dehtu [%]

τ, \dots doba zdržení v sekundách

Existují však kinetické popisy rozkladu modelových složek dehtu jako např. naftalenu, nebo benzenu [79,80]. Použití benzenu je vhodné, protože se jedná o teplotně velmi stabilní látku. Rozklad benzenu za přítomnosti dolomitu probíhá reakcí tzv. parního a suchého reformingu (8.6 - 8.7), zároveň probíhá také tzv. water-gas shift reakce (8.8) [81]:



Termodynamika reakce „suchého reformingu“ (8.7), kde je $\Delta G^\circ(900^\circ\text{C}) = -502 \text{ kJ.mol}^{-1}$ je mírně výhodnější než u parního reformingu $\Delta G^\circ(900^\circ\text{C}) = -490 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [81].



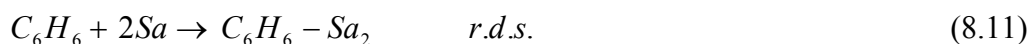
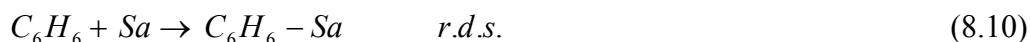
Dochází také k tvorbě lehčích uhlovodíků dle následujícího reakčního mechanismu:



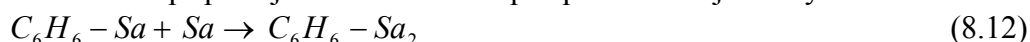
Jeden z nejucelenějších popisů z hlediska kinetiky štěpení uhlovodíků za přítomnosti dolomitu vytvořili Simell a kol. s použitím právě benzenu jako modelové látky [81]. K vytvoření modelu použili autoři několik předpokladů a zjednodušení:

- Adsorpce benzenu je nevratná a je nejpomalejším krokem reakce (r.d.s.).
- Koncentrace povrchových radikálů obsahujících uhlík CH-Sa je mnohem menší než celkový aktivní povrch.
- Povrchové reakce těchto radikálů jsou nevratné.
- Tvořící se H_2 a CO jsou přímo odváděny do plynu.
- Tvořící se voda při „water-gas shift“ reakci a klesající koncentrace CO a CO_2 neovlivňují rychlost rozkladu benzenu.

Adsorpce benzenu může probíhat buď v jednom aktivním místě (8.10) nebo zároveň na dvou aktivních místech (8.16):



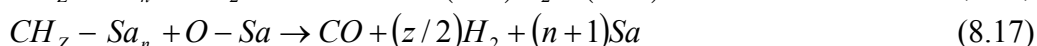
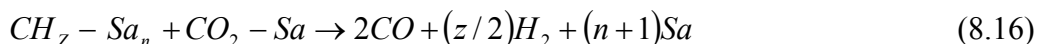
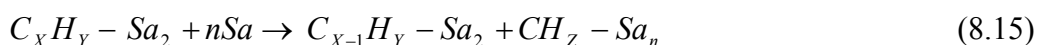
V případě jednoaktivní adsorpce pak následuje druhý krok:



Povrch kalcinovaného dolomitu je tvořen CaO.MgO . Díky přítomnosti CO_2 je umožněna tvorba povrchových uhličitánů ($\text{CaCO}_3.\text{MgO}$) (8.13). Přítomnost železa či jiných kovových přísad a vysokých teplot zapříčiňuje adsorpci CO_2 na povrchu dolomitu disociativně (8.14).



Benzen adsorbovaný na dvou aktivních jádrech se postupně rozkládá do C1 forem (8.15), které následně reagují s adsorbovaným CO_2 (8.16) a v případě disociativní adsorpce CO_2 dle reakce (8.17):



Protože reakční rychlost je uvažována v závislosti na sorpci benzenu, byly sestaveny 4 reakční modely, lišící se mechanismy adsorpce benzenu a CO₂ – viz. Tab. 10.

Tab. 10 Reakční modely rozkladu benzenu [81]

Model A	$C_6H_6 + Sa \rightarrow C_6H_6 - Sa$	(8.10)
	$CO_2 + Sa \rightarrow CO_2 - Sa$	(8.13)
Model B	$C_6H_6 + Sa \rightarrow C_6H_6 - Sa$	(8.10)
	$CO_2 + Sa \rightarrow O - Sa + CO$	(8.14)
Model C	$C_6H_6 + 2Sa \rightarrow C_6H_6 - Sa_2$	(8.11)
	$CO_2 + Sa \rightarrow CO_2 - Sa$	(8.13)
Model D	$C_6H_6 + 2Sa \rightarrow C_6H_6 - Sa_2$	(8.11)
	$CO_2 + Sa \rightarrow O - Sa + CO$	(8.14)

Pro reálnou aplikaci a předpokládané podmínky v katalytickém filtru lze předpokládat největší shodu s modelem D pro disociativní adsorpci CO₂ a dvoujadrovou adsorpci benzenu.

Pro tento model sestavil Simell následující rovnici (8.18) reakční rychlosti vycházející z modelů B a C.

$$-r_D = (k_{16} C_{C_6H_6}) / (1 + (K_{18} C_{CO_2}) / C_{CO})^2 \quad (8.18),$$

kde k_{16} je rychlostní konstanta reakce pro dvoujadrovou adsorpci benzenu dle rovnice (8.11)
 K_{18} je adsorpční rovnovážná konstanta pro disociativní adsorpci CO₂ dle rovnice (8.13)
 C_i je koncentrace dané složky v plynné fázi [kmol.m⁻³]

Reakční konstanta reakce k_{16} pro dvoujadrovou adsorpci benzenu dle (8.11) se stanoví z rovnice:

$$-r_{16} = k_{16} C_{C_6H_6} C_t \Theta_s^2 \quad (8.19),$$

kde C_i je koncentrace dané složky v plynné fázi [kmol.m⁻³]
 C_t je celková koncentrace povrchových jader [kmol.kg_{kat}⁻¹]
 Θ_s je podíl volného povrchu

Adsorpční rovnovážná konstanta K_{18} pro disociativní adsorpci CO₂ se stanoví z rovnice reakční rychlosti disociační adsorpce CO₂ (8.18):

$$-r_{18} = (k_{18} C_{CO_2} C_t \Theta_s) - (k_{-18} C_{CO} C_t \Theta_o) \quad (8.20)$$

$$K_{18} = \frac{k_{18}}{k_{-18}} = \frac{C_{CO} \Theta_o}{C_{CO_2} \Theta_s} \quad (8.21)$$

kde, C_i je koncentrace dané složky v plynné fázi [kmol.m⁻³]
 C_t je celková koncentrace povrchových jader [kmol.kg_{kat}⁻¹]
 Θ_s je podíl volného povrchu
 Θ_i je podíl povrchu pokrytého složkou i

8.7 Vlastnosti dolomitu

V literatuře lze najít odkazy na využití dolomitu a jemu příbuzných materiálů jako katalyzátoru využívaného v horkých filtrech pro odstraňování dehtu, v menší míře jako adsorbéru přímo v reaktoru. Z obou aplikací je možno vyvodit několik obecných závěrů týkajících se vlastností dolomitu a podmínek, za kterých může tato látka přinést žádaný účinek. Při správném nastavení parametrů provozu reaktoru, tj. zejména dodržení teplot a poměrů paliva a katalyzátorů, dochází ke zvýšení obsahu H₂ a CO v plynu a k mírnému zvýšení výhřevnosti plynu.

8.7.1 Chemické složení dolomitu

Dolomit je minerální látka tvořena dvěma uhličitany: vápenatým a hořečnatým. Jeho chemický vzorec je $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [82]. Přesné chemické složení se liší podle místa původu. Souhrnně lze říci, že dolomit obsahuje cca 30 %_{hm.} CaO, 21 %_{hm.} MgO a 45 %_{hm.} CO_2 [53]. Obsahuje samozřejmě i další příměsi, zejména oxidy kovů (železo, hliník), oxidy alkalických kovů, oxidy křemíku, atd. Podle [83,84] je největší rozdíl mezi jednotlivými druhy dolomitu v obsahu Fe_2O_3 . Platí, že čím vyšší obsah Fe_2O_3 , tím vyšší katalytická aktivita dolomitu. Navíc rostoucí obsah Fe_2O_3 zvyšuje porozivitu dolomitu [83,84], což také příznivě zvyšuje jeho účinnost při štěpení dehtu.

Krystalická struktura dolomitu je obdobná struktuře vápence, má plošně centrované romboické krystaly. Je šedobílý, často s pleťově narůžovělým odstínem, méně často je červený, zelený, hnědý, černý. Je dokonale štěpný podle romboedru, skelně lesklý na štěpných plochách. Na stupnici tvrdosti dosahuje hodnoty 3,5, hustota dolomitu je $2,85 \text{ g.cm}^{-3}$, má bílý vryp [85]. Při působení vyšších teplot dochází ke kalcinaci, přechodu uhličitánů na oxidy, s čímž je spojeno uvolňování CO_2 .

8.7.2 Kalcinace

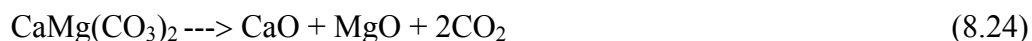
Kalcinace dolomitu je komplexní proces probíhající za vysokých teplot, při kterém dochází k pozvolné přeměně původního materiálu a zahrnuje dvě odlišné fáze [86]. Průběh kalcinace je závislý na několika faktorech: teplotě, velikosti zrn, složení dolomitu, rychlosti ohřevu a okolní atmosféře, zejména na parciálním tlaku CO_2 [82,87,88]. Při teplotách nad 600°C [87,88] dochází v přítomnosti CO_2 k rozkladu méně stabilního MgCO_3 . Ukazuje se, že kalcinační teplota MgCO_3 jako komponenty dolomitu je vyšší než u čistého magnezitu [89]. Dochází k tvorbě tzv. „half-calcinated“ neboli „polokalcinovaného“ dolomitu [$\text{MgO}.\text{CaCO}_3$]. Ten je stabilní za daných teplot, pokud okolní parciální tlak CO_2 je nižší než odpovídající rovnovážný parciální tlak CO_2 [90]. Tato závislost teploty a parciálního tlaku CO_2 je znázorněno na Obr.č. 28.

Při vyšších teplotách nastává i kalcinace CaCO_3 . S rostoucím obsahem CO_2 se kalcinační teplota CaCO_3 posouvá k vyšším hodnotám. Tento endotermní reakční mechanismus kalcinace lze souhrnně popsat následně:

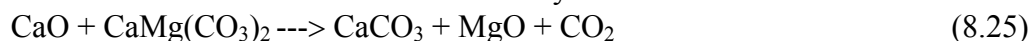


Pod tímto souhrnným popisem fáze 1. se však skrývají některé další mechanismy, jak je popsali např. [91,92]. Tito autoři zjistili, že tato reakce zahrnuje buď:

a) primární disociaci oxidů



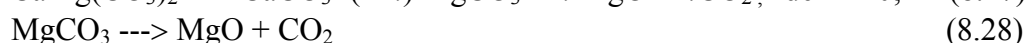
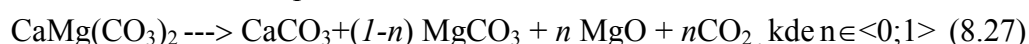
s následnou vratnou reakcí s nekalcinovaným dolomit



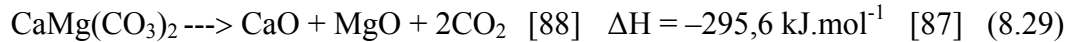
nebo s rekarbonizací reakcí s oxidem uhličitým



nebo b) přímou tvorbu uhličitanu vápenatého.



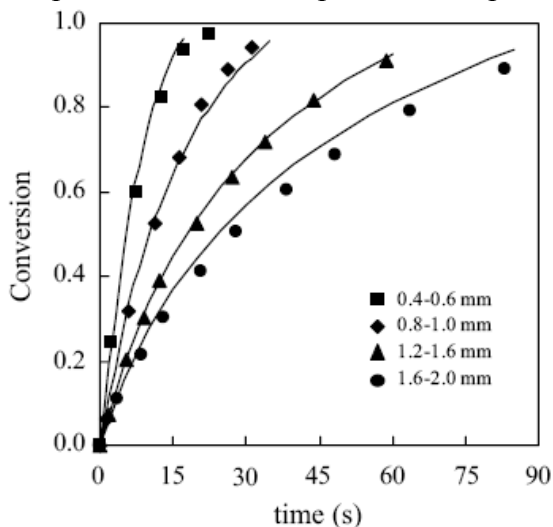
Wiedmann a kol.[88] zjistil, že při parciální tlaku CO_2 menším než 3 Torr (cca 400 Pa) probíhá rozklad dolomitu na CaO a MgO přímo v jednom kroku:



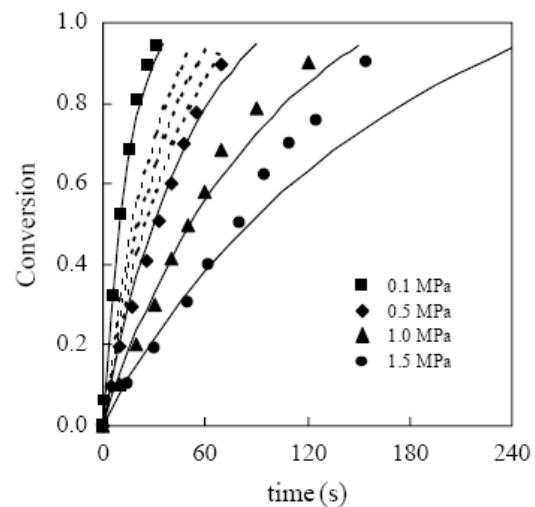
Další autoři [93,94] posouvají tento tlak až na 150–200 Torr (20–26 kPa) v závislosti na rychlosti ohřevu, velikosti částic a samozřejmě na přesném složení použitého materiálu. S rostoucím parciálním tlakem však dochází k dvoufázové kalcinaci dolomitu, jak byla popsána výše.

Kalcinace dolomitu závisí kromě parciálního tlaku CO_2 také na dalších faktorech, zejména na teplotě, absolutním tlaku a na velikosti částic [95,96].

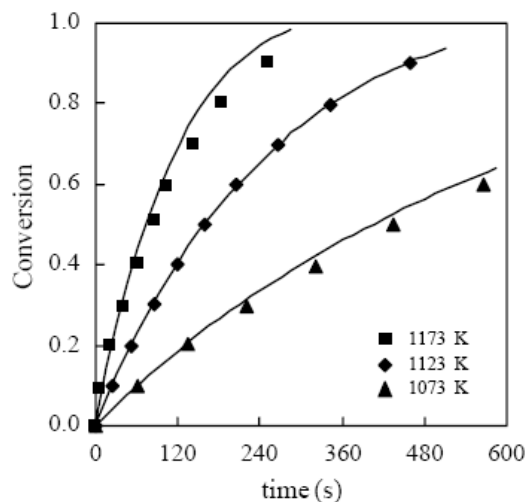
- **Vliv velikosti částic** – má také vliv na rychlost kalcinace nejenom dolomitu, ale všech vápenatých sorbentů (Obr.č. 24). Pro velmi malé částice (10–90 μm) se průběh chemické reakce řídí rychlostí kalcinace [69,97]. U částic větších než 6 mm je naopak řídicím faktorem prostup tepla částicí [69,98]. U částic v intervalu mezi těmito výše zmíněnými hraničními velikostmi se jedná o kombinaci těchto dvou faktorů. Rychlost kalcinace pak vzrůstá se zmenšující se velikostí částic [95].
- **Vliv tlaku** – s rostoucím tlakem obecně klesá rychlost kalcinace vápenatých sorbentů, a to i bez přítomnosti CO_2 (Obr.č. 25).
- **Vliv teploty** – při kalcinaci dolomitu v inertním prostředí s rostoucí teplotou roste rychlost kalcinace (Obr.č. 26).
- **Vliv parciálního tlaku CO_2** – dominantním faktorem ovlivňujícím kalcinaci dolomitu je parciální tlak CO_2 . Tato závislost se týká CaCO_3 , ale neprojevuje se u MgCO_3 . Při nižších teplotách je závislost kalcinační teploty CaCO_3 na teplotě lineární, s rostoucí teplotou tato závislost přechází v exponenciální [99,100] – viz. Obr.č. 27 a Obr.č. 28.



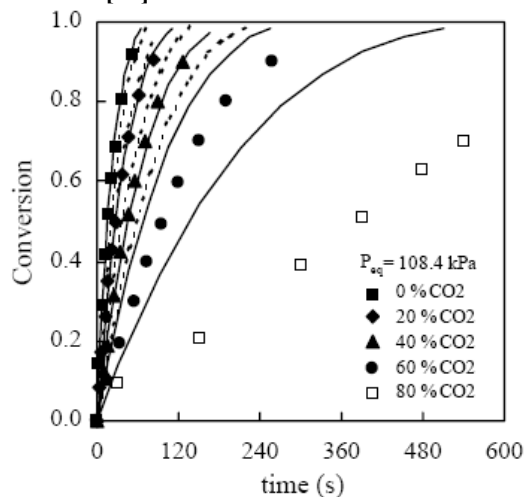
Obr.č. 24 Vliv velikosti částic na stupeň kalcinace dolomitu [95]



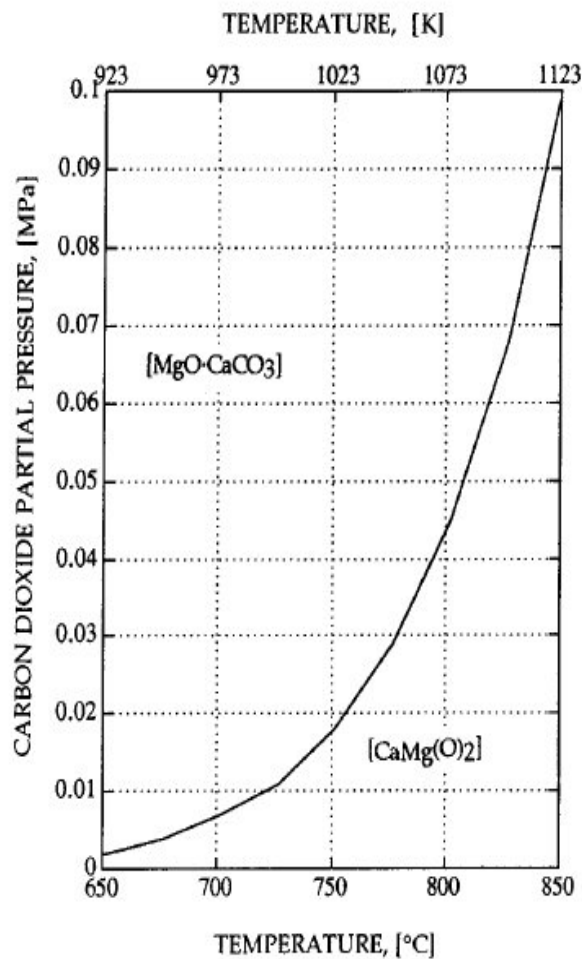
Obr.č. 25 Vliv absolutního tlaku na stupeň kalcinace dolomitu [95]



Obr. 26 Vliv teploty na stupeň kalcinace dolomitu [95]



Obr. 27 Vliv podílu CO_2 na stupeň kalcinace vápence [95]



Obr. 28 Teplotní závislost stability polokalcinovaného dolomitu na parc. tlaku CO_2 [90]

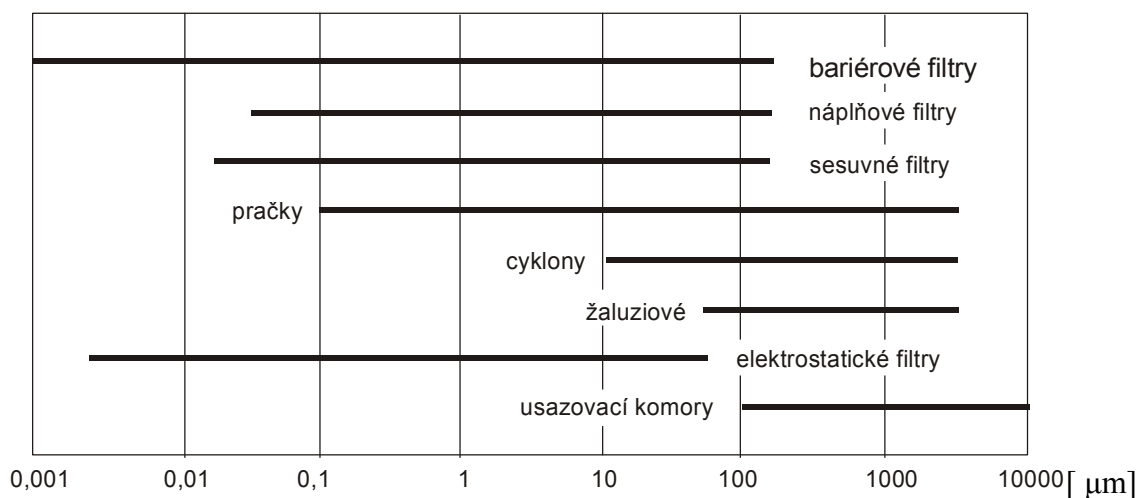
Aktivita kalcinovaného dolomitu závisí na velikosti krystalických částic a jeho poréznosti, což je přímo ovlivněno průběhem kalcinace. Další problémy může způsobovat tzv. rekalcinace, tedy zpětná reakce oxidu vápenatého na uhličitán, která je spojená s poklesem teplot nebo rostoucím parciálním tlakem CO_2 [88].

Další údaje týkající se kalcinace, kalcinačního tepla a jeho výpočtu jsou v Kap. 12.1.3 a Kap. 12.8.2.

9 ODSTRAŇOVÁNÍ DALŠÍCH POLUTANTŮ Z PLYNU POMOCÍ KATALYTICKÝCH NÁPLŇOVÝCH FILTRŮ

9.1 Odstraňování prachu

Plyn, produkovaný při zplyňování biomasy, obsahuje kromě jiného také pevné částice úletu, tvořené nespáleným uhlíkem a popílkem. Vysoký obsah pevných částic může způsobit abrazi následných zařízení nebo překročení emisních limitů. Navíc na povrchu částic se kondenzují např. páry alkalických kovů. Existuje řada typů filtrů lišících se podle požadovaného stupně odstranění tuhých částic a jejich velikosti (např. cyklóny, elektrostatické odlučovače, bariérové filtry, náplňové filtry – viz. Obr.č. 29, kde je také patrný rozsah velikosti odlučovaných částic v jednotlivých technologiích.



Obr.č. 29 Rozsahy velikosti odlučovaných tuhých částic pro různá odlučovací zařízení [23]

Pro odlučování pevných částic malých rozměrů za vyšších teplot je možno s úspěchem použít zejména filtry bariérové a filtry náplňové s ložem zrnitého materiálu. Oba typy těchto filtrů jsou schopny zachycovat tuhé částice v širokém rozmezí jejich velikosti [101].

9.1.1 Bariérové filtry

Bariérové filtry mají největší rozsah velikosti částic odlučovaných tuhých látek. Podstatou funkce bariérového filtru je separace prachových částic na porézní podložce prostupné pro plyn. Touto podložkou může být do cca 250 °C tkanina na bázi skleněných vláken, pro vyšší teploty lze použít již jen pevné keramické filtry a filtry na bázi sintrovaného metalického či keramického materiálu. Např. filtrační tkanina Pyrotex – KE 85 umožňuje filtraci při teplotách 300 až 650 °C, krátkodobě vydrží teploty okolo 1000 °C [102]. Velikost zachycených částic se pohybuje v rozmezí 0,5–100 mikronů a účinnost čištění je velmi vysoká. Mají však vysokou tlakovou ztrátu a jsou velmi citlivé na obsah alkálií v plynu. V důsledku způsobu regenerace zpětným tlakovým rázem plynu často praskají.

9.1.2 Náplňové filtry s ložem zrnitého materiálu

Filtry, u kterých zachycování prachových částic probíhá na loži zrnitého materiálu, nemají nedostatky zmíněné u filtrů s porézní membránou a maximální teplota je limitována pouze vlastnostmi zrnitého materiálu. Tyto filtry vykazují vysokou účinnost srovnatelnou s pevnými bariérovými filtry a mají podstatně nižší tlakovou ztrátu. Velikost nejjemnější frakce odlučovaných tuhých částic splňuje přitom technické podmínky pro převážnou část zařízení

v praxi. Při filtraci se uplatňuje najednou několik principů. Větší částice jsou zachytávány přímým nárazem, zachycení menších částic nastává působením elektrostatických sil a submikronové částice jsou zachytávány působením difúze. Prachové částice pronikají do lože filtru a mění strukturu filtračního lože. Tvoří se tzv. filtrační koláč, přičemž pozvolna a lineárně narůstá tlaková ztráta. Filtrace pak výhradně probíhá na povrchu takto vzniklého koláče, a tím se zvyšuje účinnost filtrace [103]. V praxi se víceméně používají dvě základní varianty náplňových filtrů:

- **sesuvné filtry** zachycující prachové částice uvnitř lože zrnitého materiálu diskontinuálně pohybujícího se protisměrem proudícího plynu
- **panelové filtry** tvořené řadou lamel, na kterých volně sypaný zrnitý materiál tvoří filtrační plochu.

9.1.3 Problematika regenerace

U všech popsaných typů filtrů se s časem zvyšuje tloušťka vrstvy zachyceného materiálu. To vede k zvýšení filtrační účinnosti, ale i k negativnímu jevu zvýšení tlakové ztráty daného zařízení. Proto je třeba čas od času tento filtrační koláč odstraňovat – regenerovat filtr. To se děje buď oklepáváním, nebo zpětným profukem. Pokud je zachycený materiál suchý a nelepivý, jsou tyto postupy dostatečně účinné.

Jiná je situace při filtraci plynu ze zplyňování uhlí, biomasy, odpadů a jiných alternativních paliv. Při zplyňování biomasy či odpadů obsahuje plyn významné množství dehtu. Tyto látky v průběhu chlazení na filtrační podložce kondenzují, na ně se potom nalepuje vrstva tuhého úletu a společně tvoří mastné nánosy. Odstraňovat takovouto „slupku“ oklepáváním nebo zpětným tlakovým rázem plynu je téměř nemožné. Proto je nutno zrnitý materiál postupně z filtru odvádět a nahrazovat materiálem novým [101].

9.2 Odstraňování sloučenin síry

Při zplyňování biomasy je obsah sloučenin síry v plynu (především H_2S a COS) velmi nízký, cca 50–200 ppm. Hlavním důvodem je nízký obsah síry v biomase (méně než 1 %). I nízké koncentrace mohou způsobit deaktivaci niklových katalyzátorů pro odstraňování dehtu nebo destrukci palivových článků. Síra v biomase se vyskytuje v organické formě a je vázána převážně v bílkovinách, anorganicky vázaná síra je přítomna ve formě síranů. V energoplynu je síra přítomna ve formě H_2S , COS , S_2 , SO_2 a CS_2 , přičemž na H_2S připadá 95 % z celkové síry a zbylých 5 % je převážně ve formě COS . Vhodné sorbenty pro vysokoteplotní odstraňování sirných sloučenin (H_2S a COS) jsou oxidy přechodových kovů a kovů alkalických zemin [104]. Efektivnost tuhého sorbentu závisí nejen na jeho afinitě k plynným sirným sloučeninám, ale také na jeho textuře (měrný povrch, distribuce velikosti pórů a pórovitost) a jeho odolnosti vůči změnám textury při vysokých teplotách. Důležitými aspekty jsou rovněž možnosti regenerace či stálost spotřebovaného sorbentu a samozřejmě i otázky ekonomické. Podle požadavků vyvíjených odsiřovacích technologií mají být sorbenty účinné při pracovních teplotách v rozsahu 500–800 °C [105]. Za těchto podmínek lze pro procesy odsiřování použít následující sloučeniny: CaO , Fe a Fe_xO_y , Cu a CuO , ZnO , MnO .

Vápníkové sloučeniny jsou také předmětem značné pozornosti, neboť vykazují dostatečnou afinitu k sirným sloučeninám. Vápenaté materiály nejsou drahé a jsou účinné jak za redukčních (vzniká CaS), tak i za oxidačních podmínek (tvoří se CaSO_4). Mezi hlavní nevýhody vápenatých materiálů patří nesnadná regenerovatelnost či potíže se skládkou spotřebovaného sorbentu, pomalá sorpce při nízkých teplotách a velice rozdílné vlastnosti vápenatých materiálů pocházejících z různých zdrojů. Při odsiřovacích reakcích dochází k výměně kyslíkových iontů s ionty sirníkovými:



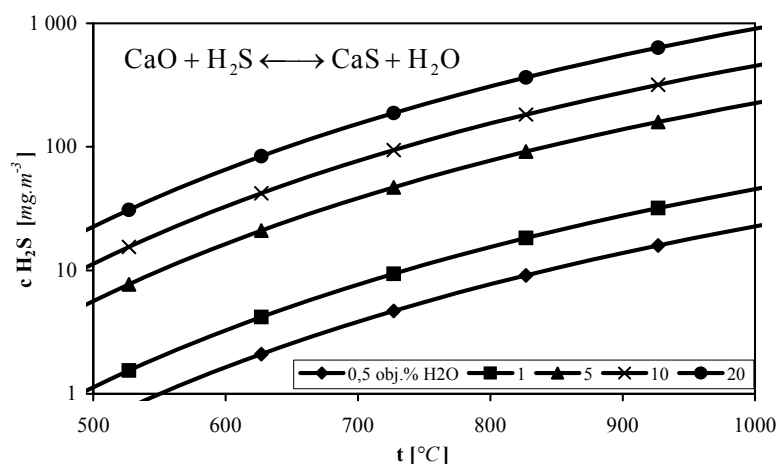
Reakční schéma (Allen a Hayhurst) předpokládá dva reakční kroky této reakce:



Celková rychlost heterogenní reakce (9.1) probíhající při vysokoteplotním odsiřování je ovlivňována řadou faktorů, které lze rozdělit do tří základních skupin:

- Charakteristika vápenatého sorbentu - vlastnosti uhličitanu (velikost krystalů, poróznost a chemické složení) se promítanou do texturních vlastností kalcinátu (měrný povrch, poróznost a distribuce velikosti pórů, velikost částic a stupeň jejich přeměny).
- Chemické složení plynné fáze - koncentrace H_2S , H_2O a CO_2 .
- Procesní podmínky - teplota, celkový tlak a rychlost proudění plynné fáze mají vliv na tloušťku difúzní vrstvy v okolí zrna a na rychlost difúze touto vrstvou a póry zrna.

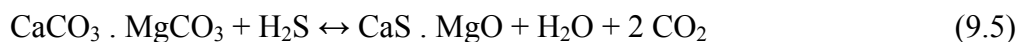
Závislost rovnovážné koncentrace H_2S na teplotě a obsahu vodní páry v energoplynu je zobrazena na Obr.č. 30.



Obr.č. 30 Rovnovážná koncentrace H_2S pro reakci (9.1) v závislosti na teplotě a obsahu vodní páry v plynu [104].

Z Obr.č. 30 vyplývá, že pro dosažení nízkých koncentrací H_2S při vysokoteplotním odsiřování je nutné použít nejnížší možnou teplotu. Minimální teplota, při které je rovnovážná koncentrace H_2S závislá pouze na obsahu vodní páry v energoplynu, je rozkladná teplota CaCO_3 (kalcinační teplota) za daných podmínek.

Velký praktický potenciál nabízí také přímá sulfidace vápence nebo dolomitu:



Sulfidace CaCO_3 začíná kolem 600 °C a požadované 95% odsiřovací účinnosti lze dosáhnout asi při 800 °C.

Předností vápenatých sorbentů je, že mohou vázat sírné sloučeniny již v průběhu zplyňování. Zkušenosti naznačují, že je možno ve fluidní vrstvě při 1100 °C odstranit 70–90 % síry. Vzhledem ke snadné dostupnosti i relativně nízké ceně se vápnickové materiály považují za aditiva s jednorázovým použitím. Na skládkách však CaS pomalu reaguje s CO_2 ve vzduchu za vzniku obtížného H_2S . Částečná regenerace spotřebovaného sorbentu je možná při

teplotách kolem 650 °C, ale není bez problémů. Potížím s rozkladem CaS na skládce je možno předejít jeho oxidací na CaSO₄ v následné operaci po sulfidaci.

Z praktického hlediska je použití vápenatých materiálů při vysokoteplotním odstraňování H₂S možné v případě, kdy je jeho koncentrace několikanásobně vyšší než rovnovážná koncentrace. Jelikož plyn, produkovaný při zplyňování biomasy, obsahuje většinou nízké koncentrace H₂S (< 100 mg . m⁻³), nelze tak malé množství pomocí vápenatých materiálů, z reálného plynu obsahujícího CO₂ a H₂O, odstranit.

9.3 Odstraňování sloučenin chlóru

Při odstraňování chlóru z energoplynu platí prakticky obdobné poznatky jako při odstraňování sloučenin síry. Většina chlóru obsaženého v palivu přechází při zplyňování do HCl. Absorpce HCl pomocí vápenatých materiálů je silně závislá na teplotě a vlhkosti plynu. Při teplotách okolo 850 °C byla pozorována silná závislost reakce HCl s vápencem na vlhkosti. Vlhkost plynu snižuje dosažitelný stupeň dechlorace při identické době zdržení. Tato závislost se snižuje s klesající teplotou. Maximální účinnosti dosáhl vápenec při zachytávání HCl při teplotách na hranici kalcinace, tedy v oblasti 650–700 °C. To platí v přítomnosti CO₂, jež vede k rekarbonizaci CaO a dechlorace probíhá plynule již při teplotě 650 °C. Současná rekarbonizace CaO při teplotách 650 °C vede k vyšší účinnosti dechlorace než za podmínek bez přítomnosti CO₂. Při vyšších teplotách pak přítomnost CO₂ stupeň dechlorace nijak neovlivňuje [106].

Souhrnně lze odstraňování HCl z produkovaného plynu popsat pomocí dvou základních reakčních mechanismů [106]:

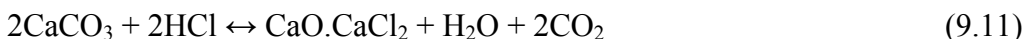


Tyto přeměny však neprobíhají přímo ale prostřednictvím meziproduktů, kterými mohou být např. CaClOH nebo CaO.CaCl₂. Tyto dílčí reakce lze pak přibližně popsat následujícími vztahy [107].

Pro reakci (9.6):



Pro reakci (9.7):



Následuje pak rozklad meziproduktů podle reakcí (9.9) a (9.10).

Lze říci, že pro odstraňování sloučenin chlóru z plynu produkovaného při zplyňování biomasy platí obdobný závěr jako u odstraňování sloučenin síry. Tato metoda má smysl v případě, kdy je koncentrace HCl několikanásobně vyšší než rovnovážná koncentrace. Jelikož plyn, produkovaný při zplyňování biomasy, obsahuje většinou nízké koncentrace sloučenin chlóru, nelze tak malé množství pomocí vápenatých materiálů z reálného plynu odstranit.

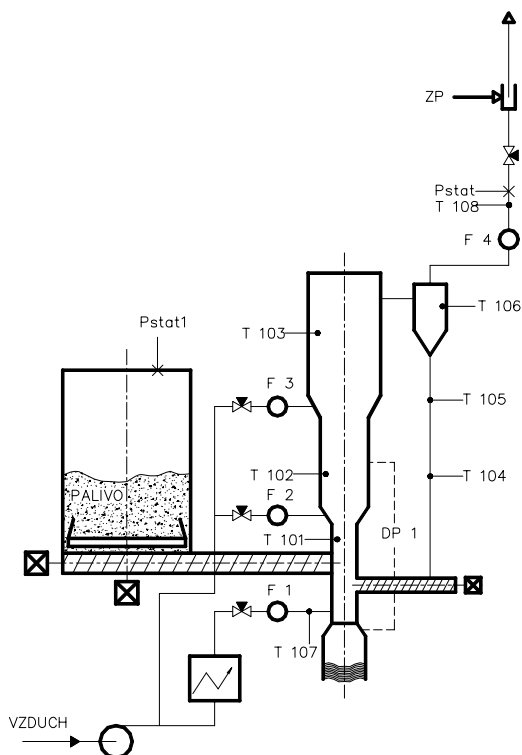
10 ZPLYŇOVACÍ GENERÁTOR BIOFLUID 100

Experimentální část práce byla prováděna na atmosférickém fluidním zplyňovacím generátoru Biofluid 100, který byl uveden do provozu v roce 2000.

10.1 Popis zplyňovacího generátoru

Jedná se o zařízení se stacionární fluidní vrstvou a může být provozováno ve zplyňovacím i ve spalovacím režimu.

Původně byl generátor koncipován s cirkulující fluidní vrstvou kvůli minimalizaci ztrát nedopalem. U fluidních zplyňovačů je ztráta nedopalem a podíl nespáleného paliva v plynu větší než u sesuvných zařízení. Proto se nedopal, odloučený v cyklonu, vracel zpět do reaktoru. U velkých zařízení je toto řešeno většinou pomocí tzv. fluidních uzávěrů. To je však podmíněno dmýháním plynu do svodové trubky, což by u tohoto zařízení přinášelo značné obtíže. Není možné dmýchat do horkého polokoksu vzduch, protože by došlo k jeho zahoření. Pro dmýhání plynu by bylo nutné použít speciálního dmyhadla. Proto byl pro návrat polokoksu do reaktoru použit šnekový dopravník.



Obr.č. 31 Schéma zplyňovače Biofluid



Obr.č. 32 Experim. zplyňovací stend Biofluid 100

Kvůli nestabilnímu toku polokoksu bylo nutné spouštět tento dopravník diskontinuálně, aby byla zajištěna dostatečná výška hladiny polokoksu ve svodové trubce, což zajišťovala obsluha zařízení. Vzhledem k tomu, že nebylo možné výšku hladiny měřit, spouštěla obsluha šnekový dopravník polokoksu dle svého uvážení na základě provozních zkušeností. V místě napojení šnekového dopravníku však došlo k několika poruchám. Jednak v důsledku značného pnutí kvůli malé a špatně vymezené dilataci, ale také v důsledku zahoření polokoksu vlivem bypasového proudění vzduchu. Proto byl v roce 2004 tento dopravník odstraněn a zachycený polokoks již není do generátoru vracen.

Zjednodušené schéma experimentálního zařízení je na Obr.č. 31 a celkový pohled na Obr.č. 32. Palivo je odebíráno ze zásobníku paliva opatřeného hrablem a je podáváno šnekovým dopravníkem s frekvenčním měničem do reaktoru. Vzduch komprimovaný dmychadlem je přiváděn do reaktoru pod rošt, jako primární, a dále na dvou výškových úrovních jako sekundární a terciární. Vyrobený energoplyn je zbaven úletu v cyklonu. Výstupní plyn je pak spalován na hořáku, vybaveném stabilizačním hořáčkem na zemní plyn a vlastním přívodem vzduchu. Popel z reaktoru se vypouští do nádoby umístěné pod roštem. Aby bylo možno zkoumat vliv přehřevu vzduchu, je za dmychadlem zařazen elektroohříváč vzduchu. Ohříván je však pouze primární vzduch.

Parametry reaktoru:

- výkon (v produkovaném plynu) 100 kW_t
- příkon (v palivu) 150 kW_t
- spotřeba dřeva $40 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$
- průtok vzduchu $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Základní charakteristika provozu fluidního generátoru je popsána v následujících bodech:

- **provoz fluidního generátoru** – po zapálení je fluidní generátor provozován ve spalovacím režimu, aby došlo k jeho rychlejšímu vyhřátí. Po dosažení požadovaných teplot zplyňování je do generátoru přiváděn sekundární a terciární vzduch, díky čemuž je produkovaný plyn ihned spalován, a dochází k dalšímu vyhřívání generátoru. Po odpojení těchto vzduchů přechází generátor do ustáleného stavu při určité, předem stanovené, zplyňovací teplotě. Ustálený stav je dosažen tehdy, kdy není třeba měnit množství dávkovaného paliva ve větším rozsahu, množství zplyňovacího vzduchu je stálé a výkyv teploty ve střední části zplyňovacího generátoru je stabilní v úzkém pásmu kolem dané zplyňovací teploty.

- **záznam dat zplyňovacího procesu** – při každém měření jsou sledovaná, níže uvedená, data kontinuálně zapisována v časovém intervalu 10 sekund řídicím počítačem. Jedná se zejména o tyto veličiny:
 - frekvence měniče podávacího šneku, pro stanovení hmotnostního toku paliva;
 - teploty v různých místech zařízení, které jsou měřeny termočlánky; umístění termočlánků je detailně zakresleno ve schématu na Obr.č. 31, jedná se o 3 termočlánky po výšce generátoru, 1 termočlánek v cyklonu, 2 ve svodové trubce polokoxu, 1 ve výstupním potrubí plynu a 1 termočlánek měří teplotu primárního vzduchu.
 - tlaková difference dolní a horní části fluidního generátoru (fluidního lože);
 - tlaková difference na clone, pro stanovení průtoku plynu;
 - přetlak plynu na výstupu z generátoru a v zásobníku paliva.

Další hodnoty, jako teplota a vlhkost okolí, průtok primárního vzduchu a jeho teplota, musí být zapisovány ručně.

- **dávkování paliva** – základem je určení závislosti hmotnostního toku paliva na frekvenci měniče (resp. hmotnostního průtoku paliva na jednu otáčku podávacího šneku). Hmotnostní tok vstupujícího paliva při ustáleném provozu je dán počtem otáček podavače. Hmotnost paliva, podávaného šnekem v určitém časovém intervalu při určité frekvenci podavače, je několikrát měřena. Skutečná hodnota je pak dána aritmetickým průměrem, měření je prováděno pro určitý rozsah frekvencí.

- **odběr vzorku a fyzikálně chemický rozbor paliva** – odběr vzorku na analýzu paliva se provádí podle ČSN 44 1301 a 44 1424 "Vzorkování tuhých paliv" a dodržují se všeobecné

zásady: více odběrů v různých místech skládky paliva, častější odběr z toku paliva během dávkování, ve vzorku musí být zastoupené frakce s rozličnou velikostí.

- analyzované vlastnosti: obsah H, C, N, O, S, Cl, obsah A, W, hořlaviny, spalné teplo, výhřevnost, obsah oxidů Si, Fe, Mn, Al, Ti, Ca, Mg, Na, K, P

- **měření průtoku plynu za generátorem** - viz. Kap.10.2

• **odběr vzorků plynu, dehtů a prachu** - je prováděn z horkého výstupního potrubí za cyklonem, popř. z dalších míst u čistících tratí. Podrobný popis odběrů dehtu a plynu, včetně jejich analýzy je uveden v Kap. 12.4 a 12.5.

10.2 Měření průtoku plynu

Měření průtoku energoplynu, obsahujícího dehet a prach, je velmi komplikovaná záležitost. Navíc je plyn velmi agresivní vzhledem k vyššímu obsahu kyselých složek. Z těchto důvodů jsou prakticky vyloučeny metody, kde dochází k přímému kontaktu plynu a měřidla, popř. musí být tyto vyrobeny z kvalitního a odolného nerezového materiálu. Dalším problémem je relativně vysoká teplota měřeného média, cca 300–700 °C.

Měřit průtok plynu lze pomocí několika způsobů. Základní metody měření plynu lze rozdělit na základě jejich funkčních principů do tří skupin [108,109,110,111,112]:

Metody objemové – odměřují objem kapaliny nebo plynu v odměrných prostorách, které jsou cyklicky plněné a vyprazdňované, měřítkem průtoku je počet cyklů. Objemové měření průtoku patří mezi absolutní metody. Měřidla využívající tento princip, se proto používají pro přesná bilanční měření a jako etalony pro ověřování jiných měřidel průtoku [108,110].

- pístová a rotační měřidla
- membránový plynoměr
- bubnový plynoměr
- atd.

Vzhledem k tomu, že zde dochází ke kontaktu vnitřního prostoru měřidla s plynem, obsahující dehet a prach, jsou tyto metody pro měření nečištěného plynu ze zplyňování nevhodné.

Metody hmotnostní – měří se veličina přímo úměrná hmotnostnímu průtoku:

• Coriolisovy průtokoměry – využívají tzv. Coriolisovy síly, která vzniká ve vibrujících měřicích trubkách při průtoku hmotného média. Jsou velice přesné a jejich údaj je v podstatě nezávislý na teplotě, tlaku, viskozitě, obsahu pevných částic v tekutině, atd. [110].

• tepelné průtokoměry – princip spočívá ve vyhodnocování energetické rovnováhy při sdílení tepla z elektricky vyhřívaného prvku do proudící kapaliny.

Metody rychlostní – vhodnou metodikou měří rychlost proudícího média, ze znalosti rychlostního profilu a průřezu se stanoví průtočné množství. Existuje celá řada typů průtokoměru dle metody měření a konstrukčního provedení [108,109,110]. Z těchto typů měřidel je možné uvažovat o několika variantách použitelných měřidel:

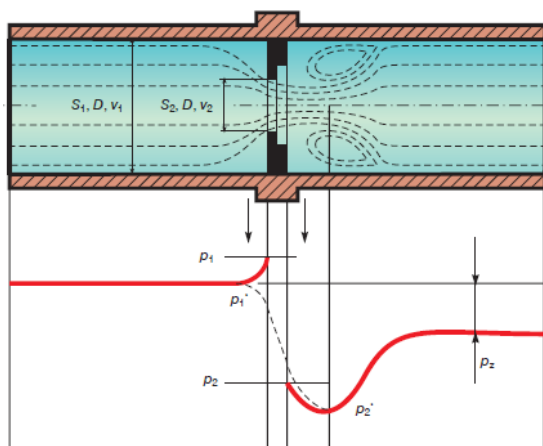
- turbínkové průtokoměry – nevhodné
- plováčkové průtokoměry – nevhodné
- Prandtlova, Pitotova trubice – nevhodné
- indukční průtokoměry – využívají principů Faradayova zákona elektromagnetické indukce, kdy pohybující se vodič (proudící medium) v homogenním mag. poli

indukuje el. napětí. Jejich výhodou je, že nemají žádné pohyblivé části a nevkládají se do potrubí, ale na jeho povrch na úsek z nevodivého, neferomagnetického materiálu [110,111].

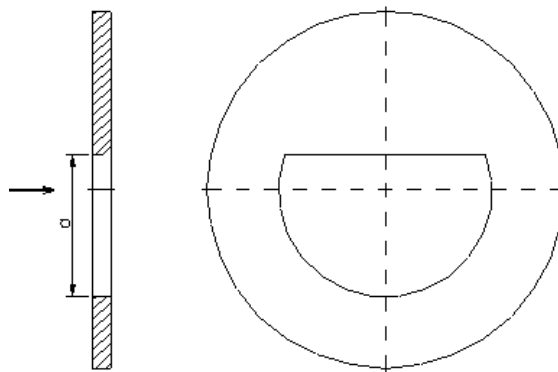
- ultrazvukové průtokoměry – využívají buď Dopplerova jevu a vysílají do tekutiny ultrazvukové vlny s konstantní frekvencí a přijímají odražené vlny. Rozdíl frekvencí pak odpovídá rychlosti proudící kapaliny nebo měří dobu šíření těchto vln. Jejich výhody jsou stejné jako u indukčních průtokoměrů [110,111].
- vírové průtokoměry – využívají tvorby tzv. Karmanových vírů, které vznikají při vložení tělesa neproudnicového typu do proudu tekutiny. Na jedné straně pak dochází k poklesu tlaku a nárůstu rychlosti, na druhé straně k poklesu rychlosti a nárůstu tlaku. Různé typy průtokoměrů se liší tvarem překážky a formou snímání frekvence vírů [111].
- průřezová měřidla – většina průmyslových měřidel je založena právě na principu měření rozdílu tlaků před a za primárním prvkem průtokoměru [110]. Měřicí clony, dýzy a Venturiho trubice jsou určeny pro měření průtoku přehřáté nebo syté páry, kapalin, plynů nebo plyných homogenních směsí. Používaná měřicí metoda je založena na využití rozdílu tlaků - tzv. tlakové difference, která vzniká při průchodu měřeného média zúženým průřezem (Obr.č. 33). Okamžitý průtok tekutiny je až na nevelkou nelinearitu úměrný odmocnině tlakové difference. Měření výpočtově spočívá na společném řešení rovnice Bernoulliho a rovnice kontinuity průtoku a na rovnicích stanovených na základě experimentálních měření [113].
- **centrická clona** – je tenký nerezový kotouč obvykle s kruhovým otvorem, a je-li jeho střed v ose potrubí, nazývá se taková clona centrickou. Otvor může mít jiný tvar než kruhový. Největší předností centrických clon je jejich konstrukční jednoduchost a jednoznačné definování normou ISO5167-1, kterými jsou předurčeny k nejširšímu využití ve všech oblastech měření průtoku [113].
- **segmentové clony** – u této clony je omezení průtočného průřezu měřené tekutiny provedeno pomocí segmentu kruhu (Obr.č. 34), čímž je umožněno proudění nečistot obsažených v měřené tekutině ve spodní části vodorovného (šikmého) potrubí. Odběry diferenčního tlaku jsou rovnoběžně umístěny vertikálně v horní části clony. Clony jsou vhodné pro plyny s vysokým obsahem tuhých nečistot [113].

Na standu Biofluid 100 bylo pro měření průtoku surového plynu používáno jak centrických, tak i segmentových clon. Pro instalaci měřících clon jsou předepsány striktní zásady normou ČSN 257711. Clony jsou instalovány mezi dvě sousední příruby. Norma striktně definuje dodržení přímých délek potrubí před a za umístěním clony, které nesmí obsahovat žádné překážky či odbočky z potrubí. Potřebné délky jsou definovány v normě a odvíjejí se od parametrů potrubí, armatur, tvarovek či jiných překážek. Přísné požadavky jsou také kladeny na čistotu a kvalitu povrchu clony [108,109,110,113].

Bohužel, ani jedna z těchto metod se neosvědčila, neboť při najíždění generátoru se na studeném povrchu clony tvořily značné nánosy dehtu a prachu, které zcela znemožnily správnou funkci clony. Ostatní metody, zejména ultrazvukové a indukční, nebyly použity z důvodů vysokých finančních nákladů.



Obr.č. 33 Proudění a průběh tlaků na cloně [108]



Obr.č. 34 Schéma segmentové clony [113]

Pro stanovení průtoku surového plynu je tedy používána *tzv. dusíková bilance*, při níž se ze známého průtoku zplyňovacího vzduchu a obsahu N_2 v plynu stanoví průtok plynu. I při zanedbání obsahu dusíku v palivu a transformace dusíku do dalších stopových látek poskytuje tato metoda nejpřesnější výsledky.

Postup výpočtu z tzv. „dusíkové bilance“:

$X \text{ m}_n^3 \cdot \text{vzduchu} \cdot \text{hod}^{-1} \dots\dots\dots 78\% N_2$
 $Y \text{ m}_n^3 \cdot \text{plynu} \cdot \text{hod}^{-1} \dots\dots\dots 50\% N_2 \text{ (průměrný obsah } N_2 \text{ v plynu)}$

$$Y = \frac{0,78}{0,5} * X; \quad [m_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}]; \quad (10.1)$$

10.3 Vlastnosti produkovaného plynu

V následující tabulce je uvedeno průměrné složení plynu produkovaného atmosférickým fluidním generátorem Biofluid 100 při běžném provozu. Dále jsou v této kapitole stanoveny charakteristické parametry plynu potřebné pro další výpočty jako např. hustota a přepočet na hmotnostní zlomky [114].

Tab. 11 Průměrné složení plynu

Složka	Objemový podíl [%obj.]	Hmotnostní podíl [%hm.]
CO	0,16	0,17
CO ₂	0,17	0,28
H ₂	0,13	0,009
CH ₄	0,04	0,024
N ₂	0,5	0,52

Tab. 12 Stanovení hustoty plynu při normálních podmínkách

Složka	Podíl [%obj.]	Hustota složky [kg.m ⁻³]	Hustota podílu složky [kg.m ⁻³]
CO	0,16	1,25	0,20
CO ₂	0,17	1,97	0,34
H ₂	0,13	0,089	0,01
CH ₄	0,04	0,72	0,03
N ₂	0,5	1,25	0,62
Plyn:			1,20

Přepočet objemových procent na hmotnostní byl proveden dle vzorce [121]:

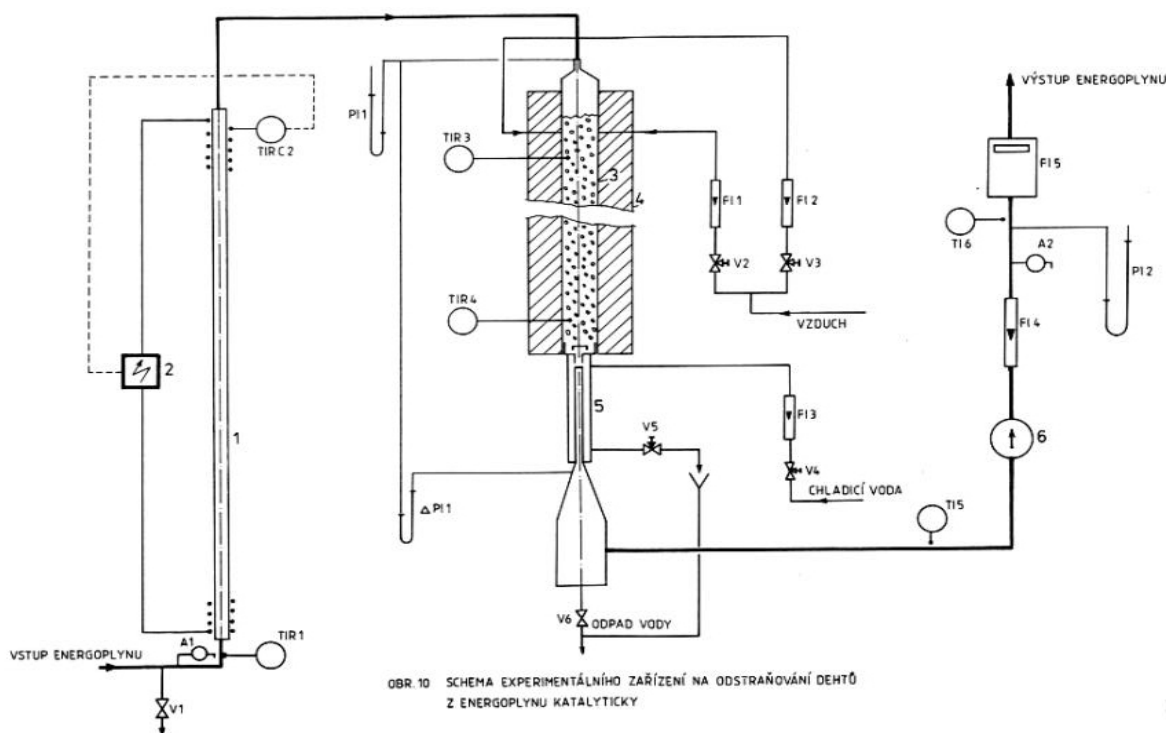
$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{M_i * n_i}{M * n} = \frac{M_i * x_i}{\sum_1^n M_n * x_n} \quad [\%_{\text{hm}}] \quad (10.2)$$

11 MODELOVÉ ZAŘÍZENÍ

Vývoj horkého katalytického filtru začal v roce 2002. Po prostudování dostupné literatury a shrnutí teoretických poznatků bylo rozhodnuto nejprve sestavit laboratorní zařízení pro ověření vlastností zvoleného katalytického materiálu.

11.1 Laboratorní zařízení

Na základě provedených literárních rešerší a provedeného průzkumu dostupnosti jednotlivých vápenatých materiálů v ČR byl zvolen jako katalyzátor dolomit, který se vyznačuje nejlepším průnikem vlastností: tedy vysokou aktivitou a dobrými mechanickými vlastnostmi, zároveň je v ČR dostupný. Laboratorní zařízení bylo sestaveno pracovníky VŠCHT v Praze a testováno na VUT FSI v Brně na standu BIOFLUID 100. Průtok plynu zařízením byl cca. 80 l/hod. Dosažené výsledky jsou uvedeny v Tab. 13 a potvrdily, že uvažovaná cesta je správná a je možné navrhnout další, větší, ověřovací zařízení.



Obr.č. 35 Schéma laboratorního zařízení

Tab. 13 Výsledky redukce dehtu v laboratorní trati

Obsah dehtů v plynu na vstupu [$\text{mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$]	Obsah dehtů v plynu na vstupu [$\text{mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$]	Reakční teplota [$^{\circ}\text{C}$]
6380	1	970



Obr.č. 36 Laboratorní trať pro katalytické štěpení dehtů



Obr.č. 37 Zapojení laboratorní trati na standu Biofluid 100

11.2 Ověřovací zařízení

Na základě dosažených výsledků bylo navrženo větší, ověřovací zařízení s průtokem plynu 5 l.min^{-1} .

Při měření byl plyn ohříván na teplotu $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Následně vstupoval do dolomitového filtru s elektroohřevem, který umožňoval regulaci teploty od 800 do 1200°C .

Základní parametry ověřovacího zařízení byly následovné:

- průměr: 3 cm
- výška: $0,3 \text{ m}$
- průtok: $5 \text{ l.min}^{-1} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}_n^3.\text{hod}^{-1}$
- teplota plynu: $800\text{--}900^\circ\text{C}$

$$\bullet \text{ mimovrstvová rychlost: } \langle v \rangle = \frac{V_p}{S} = \frac{V_p}{\pi \cdot d^2 / 4}, \quad (10.3)$$

kde $V_p \dots$ je průtok plynu filtrem [$\text{m}_n^3.\text{hod}^{-1}$];
 $S \dots$ je průřez filtru [m^2]

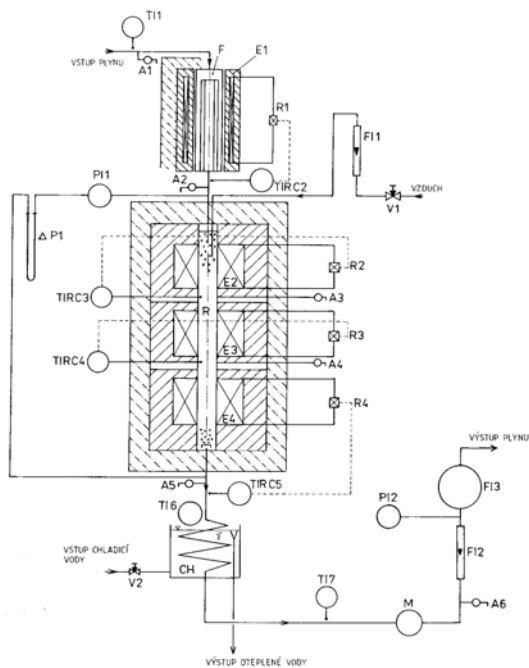
$$\langle v \rangle = \frac{8,3 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{850 + 273}{273} \cdot 4}{3600 \cdot \pi \cdot 0,03^2} = 0,48 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\bullet \text{ doba zdržení: } \tau_s = \frac{\text{výška}}{\langle v \rangle} = \frac{0,3}{0,48} = 0,61 \text{ s} \quad (10.4)$$

Výsledky jsou shrnuty v Tab. 14. Z nich vyplývá, že při teplotách nad 900 °C je pokles dehtu dostatečný pro použití plynu v motoru. Po důkladném vyhodnocení výsledků byl upraven a doplněn projekt návrhu poloprodučního zařízení.

Tab. 14. Výsledky redukce dehtu na ověřovací trati

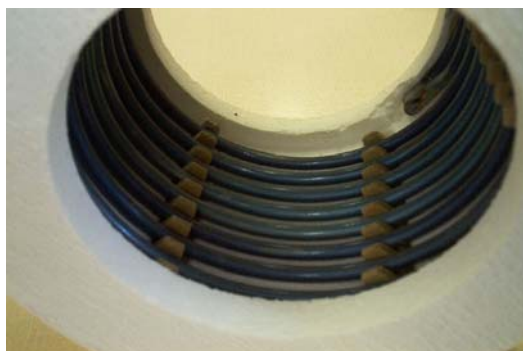
Teplota v reaktoru	855 °C		936 °C		941 °C	
	vstup	výstup	vstup	výstup	vstup	výstup
Σ BTX [mg.m _n ⁻³]	24 425	4 626	23 305	72	15 865	235
Σ dehtu [mg.m _n ⁻³]	11 625	623	10 980	2	8 185	35
Výhřevnost [MJ.m _n ⁻³]	7,450	6,931	7,723	6,267	7,482	6,931



Obr.č. 38 Schéma ověřovací trati



Obr.č. 39 Ověřovací laboratorní trať



Obr.č. 40 Topné těleso



Obr.č. 41 Ověřovací dolomitový reaktor

12 POLOPROVOZNÍ HORKÝ KATALYTICKÝ FILTR

Na základě verifikace teoretických předpokladů na laboratorním a ověřovacím zařízení, popsanych v Kap. č.11.1 a č.11.2, byl zahájen návrh poloprovozní jednotky horkého katalytického filtru (HKF).

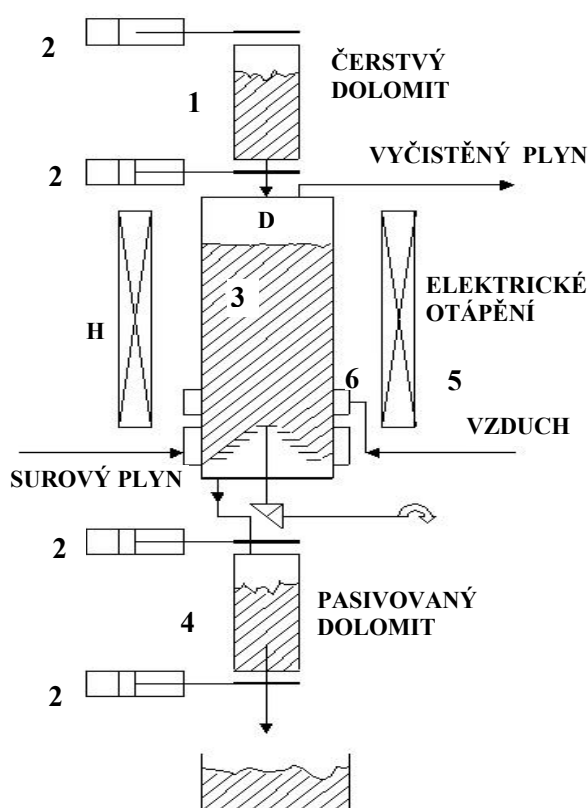
12.1 Návrh poloprovozního zařízení

Při návrhu poloprovozního horkého katalytického filtru se vycházelo z teoretických poznatků načerpaných během studia dostupných literárních podkladů a z výsledků dosažených na modelových zařízeních.

Základní parametry, které ovlivnily celkovou konstrukční koncepci filtru a jeho rozměry, byly následující:

- zajištění kontinuální obměny náplně
- tlaková ztráta
- rychlost proudění – mimovrstvová rychlost
- doba zdržení plynu v katalytickém loži
- zrnitost použitého materiálu
- prahová rychlost fluidace
- způsob ohřevu náplně filtru

12.1.1 Celková koncepce filtru



Obr.č. 42 Schéma horkého katalytického filtru

Od počátku byl návrh poloprovozního horkého katalytického filtru směřován k vývoji funkční průmyslové technologie. K tomu bylo třeba odstranit řadu konstrukčních a provozních problémů. Nejsložitějším úkolem bylo zajištění dlouhodobého provozu s obměnou pasivovaného katalyzátoru.

Celková koncepce HKF je patrná z Obr.č. 42. Čerstvý dolomit je do reaktoru přiváděn z nádoby 1, na jejímž vstupu a výstupu jsou periodicky přepínaná šoupátka 2. Bohužel, z finančních důvodů jsou u horní násypky šoupátka nahrazena kulovými uzávěry. Reaktor 3 je válcová nádoba, na jejímž dně je speciálně navržený rotační rošt zajišťující vyhrnování pasivované náplně do nádoby 4, která je rovněž na vstupu i výstupu vybavena periodicky pracujícími šoupátky 2. Plyn se přivádí do spodní části reaktoru, proudí vzhůru katalytickým ložem a vystupuje z horní části reaktoru. Reaktor je osazen elektrickým otápěním 5 a přívodem vzduchu 6.

12.1.2 Stanovení základních rozměrů filtru

Druhým krokem, který následoval po zvolení celkové koncepce filtru, bylo stanovení základních rozměrů, tj. průměru a výšky filtru. Při tomto návrhu bylo třeba brát na zřetel několik protichůdných faktorů uvedených výše. Jedná se zejména o tlakovou ztrátu, dobu zdržení plynu a prahovou rychlost fluidace. Všechny tyto uvedené parametry jsou zcela závislé na granulometrii dolomitu.

Zrnitost dolomitu – granulometrie dolomitu je jeden z rozhodujících faktorů. Jeho volba byla ovlivňována zcela protichůdnými vlivy. Jak vyplývá z literární rešerše, vzhledem k účinnosti štěpení dehtů je výhodné volit co nejmenší zrnitost materiálu lože. Se zmenšující se zrností vzrůstá měrný povrch katalyzátoru. Menší zrna se také podstatně snadněji a rychleji kalcinují. Naopak z pohledu tlakové ztráty zařízení a prahové rychlosti fluidace by byla vhodnější větší granulometrie. Proto při návrhu zařízení bylo třeba hledat optimální průsečík všech těchto faktorů a iteračně optimalizovat návrhové parametry filtru. Zrnitost materiálu byla nakonec zvolena na 2–5 mm. Tato frakce splňovala podmínky závěrů literární rešerše, ale hlavně byla běžně, komerčně dostupná v dole Horní Lánov u Vrchlabí. Její vhodnost byla dále ověřena výpočtem tlakové ztráty, prahové rychlosti fluidace a doby zdržení.

Prahová rychlost fluidace – pro stanovení prahové rychlosti fluidace je třeba znát charakteristické parametry materiálu, konkrétně:

- **Zrnitost** – byla zvolena na 2–5 mm, pro výpočet prahové rychlosti fluidace bylo uvažováno s dolní hranicí, tj. 2 mm.
- **Tvarový faktor částice** – nejmenší odpor proti proudění plynu vytváří kulové částice. Čím je tvar částic nepravidelnější, tím větší odpor vytváří. Většina výpočtových vztahů pro stanovení prahové rychlosti fluidace vychází z výpočtů pro kulové částice stejného objemu jako dané částice, přičemž odlišnost jejich tvaru je zohledněna tzv. tvarovým faktorem Φ [115].

Pro zrno dolomitu byl na zvolen tvarový faktor vzniklý průnikem krychle a osmistěnu, tzv. krychle s usekanými rohy, s tvarovým faktorem $\Phi = 1,6$ [115].

- **Sypnou hmotnost dolomitu** – sypná hmotnost částic je velmi rozdílná pro nekalcinovaný a kalcinovaný dolomit. Při kalcinaci dochází ke značnému nárůstu vnitřních pórů dolomitu a tím i ke snížení hmotnosti částic dolomitu. Proto při výpočtu prahové rychlosti fluidace byla uvažována sypná hmotnost kalcinovaného dolomitu, protože je z výše uvedených důvodů pro výpočet nepříznivější. Sypná hmotnost dolomitu o zrnatosti 1–4 mm před kalcinací u španělského dolomitu je uváděna 1,35–1,75 kg.l⁻¹, u kalcinovaného dolomitu cca. 0,9 kg.l⁻¹ [56]. Pro výpočet tedy bylo uvažováno s hodnotou 900 kg.m⁻³.

Stanovení prahové rychlosti fluidace polydisperzní vrstvy předpokládá celou řadu experimentálně ověřených parametrů fluidovaného materiálu. Při neznalosti těchto vlastností byl proveden zjednodušený výpočet [56] pro teoreticky uvažované střední hodnoty. Výpočet byl proveden pro teplotu plynu 900°C a tlak 10 kPa:

Hustota plynu při výpočtové teplotě je pak:

$$\rho_{pl,900} = \rho_{pl} * \left(\frac{273}{273 + t} \right) * \left(\frac{101325 + p}{101325} \right) = 1,20 * \left(\frac{273}{273 + 900} \right) * \left(\frac{101325 + 10000}{101325} \right) = 0,28 \text{ kg.m}^{-3} \quad (12.1)$$

Stanovení viskozity pro teplotu plynu 900°C [114] a průměrné složení – viz. Kap.č. 10.3.

Složka	Podíl [%obj.]	Kinematická viskozita [m ² .s ⁻¹]	Molární hmotnost [kmol.kg ⁻¹]
CO	0,16	153.10 ⁻⁶	28,01
CO ₂	0,17	96,1.10 ⁻⁶	44,01
H ₂	0,13	926.10 ⁻⁶	2,02
CH ₄	0,04	152.10 ⁻⁶	16,04
N ₂	0,5	154.10 ⁻⁶	28,01

Kinematická viskozita směsi se stanoví dle následující rovnice [116]:

$$\nu_s = \sum_i x_i * \nu_i * M_i^{0,5} / \sum_i x_i * M_i^{0,5} = \dots = 166,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (12.2)$$

Archimédovo číslo je stanoveno dle vztahu:

$$Ar = \frac{g * (d_c * \Phi)^3}{\nu^2} * \left(\frac{\rho_{d,k}}{\rho_{pl,900}} - 1 \right) = \frac{9,81 * (0,002 * 1,6)}{(166,5 \cdot 10^{-6})^2} * \left(\frac{900}{0,28} - 1 \right) = 37355,30 \quad (12.3)$$

Kritické Reynoldsovo číslo se stanoví dle vztahu:

$$Re_{kr} = \frac{Ar}{1400 + 5,22 * \sqrt{Ar}} = \frac{37355,30}{1400 + 5,22 * \sqrt{37355,30}} = 15,50 \quad (12.4)$$

$$\text{Prahová rychlost fluidace pak vychází ze vztahu } Re_{kr} = \frac{\omega_{kr} * (D)}{\nu} : \quad (12.5)$$

$$\omega_{kr} = \frac{Re_{kr} * \nu_s}{(d_c * \Phi)} = \frac{15,50 * 166,5 \cdot 10^{-6}}{(0,002 * 1,6)} = 0,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Tato rychlost nesmí být při proudění plynu filtrem překročena.

Rychlost proudění a doba zdržení – na základě výpočtů a průběžné optimalizace byly nakonec jako optimální parametry filtru určeny:

- průměr D = 0,25 m
- výška H = 2 m

Návrhové množství proudícího plynu je 25 m³_{n.hod.}⁻¹

Pro tyto návrhové parametry byly stanoveny hodnoty rychlosti proudění plynu a doba setrvání plynu ve filtru:

Stanovení mimovrstvové rychlosti [117]:

$$\langle v \rangle = \frac{V_p}{S} = \frac{V_p}{\pi * d^2 / 4}, \quad (12.6)$$

kde V_p... je průtok plynu filtrem, pro tento případ 25 m³_{n.hod.}⁻¹;
S... je průřez filtru[m²]

$$\langle v \rangle = \frac{25 * \frac{900 + 273}{273} * 4}{3600 * \pi * 0,25^2} = 0,61 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Doba setrvání plynu ve filtru - výška zařízení sice je navržena na 2 m, otápěná a aktivní zóna však bude maximálně 70 % výšky filtru, protože otočný rošt nesmí být v kontaktu s horkým plynem a dolomit.

$$\tau_s = \frac{h}{\langle v \rangle} = \frac{2 * 0,7}{0,61} = 2,30 s \quad (12.7)$$

Obě tyto hodnoty vyhovují hodnotám požadovaným na základě literární rešerše.

Tlaková ztráta - stanovení tlakové ztráty při proudění vrstvou zrnitého materiálu není snadnou záležitostí a je třeba provést jistá zjednodušení. Na proudění tekutiny vrstvou zrnitého materiálu lze pohlížet buď jako na proudění soustavou trubic, nebo jako na obtékání soustavy částic. Druhé pojetí je bližší realitě, pro výpočet je však jednodušší varianta první.

Výpočet je proveden na základě postupu z [117]:

Výpočet vychází z Bernoulliovy rovnice upravené do tvaru:

$$\frac{p_1 - p_2}{\rho} + g * (z_1 - z_2) = \frac{\Delta p}{\rho} - g * h = e_{dis} \quad (12.8)$$

p_1 ... je tlak před vrstvou zrnitého materiálu [Pa];
 p_2 ... je tlak za vrstvou zrnitého materiálu [Pa];
 z_1 ... je „kotovaná“ výška počátku vrstvy zrnitého materiálu [m];
 z_2 ... je „kotovaná“ výška konce vrstvy zrnitého materiálu [m];
 g ... je „tíhové zrychlení [m.s⁻²];
 ρ ... hustota proudícího plynu [kg.m⁻³];
 e_{dis} ... měrná ztráta mechanické energie [Pa];

Měrná ztráta mechanické energie se stanoví z výrazu:

$$e_{dis} = \lambda \frac{h * a}{\varepsilon^3} * \frac{\langle v \rangle^2}{8}, \quad (12.9)$$

λ ... součinitel tření [-];
 h ... je výška vrstvy [m];
 ε ... je mezerovitost vrstvy [-];
 a ... je hustota povrchu [m⁻¹];
 $\langle v \rangle$... mimovrstvová rychlost [m.s⁻¹]

Stanovení mezerovitosti - mezerovitost je stanovena pro nekalcinovaný dolomit, protože jsou zde dostupnější data o hustotě a sypané hmotnosti dolomitu. Lze předpokládat, že kalcinací se mezerovitost náplně nezmění.

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_s}{V} = 1 - \frac{\frac{m_s}{\rho_s}}{\frac{m}{\rho}} \approx 1 - \frac{\frac{m}{\rho_s}}{\frac{m}{\rho}} = 1 - \frac{\rho_{syp}}{\rho_{d,n}}, \quad (12.10)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{1650}{2870} = 0,425$$

kde $\rho_{d,n}$... je hustota nekalcinovaného dolomitu [kg.m⁻³]; $\rho = 2870$ kg.m⁻³ [118]
 ρ_{syp} ... je sypaná hmotnost nekalcinovaného dolomitu [kg.m⁻³]; $\rho_s = 1650$ kg.m⁻³ [56]

Stanovení hustoty povrchu:

$$a = (1 - \varepsilon) * \frac{A_p}{V_p} = (1 - \varepsilon) * \frac{\pi * d_v^2 / \psi_v}{\pi * d_v^3 / 6} = (1 - \varepsilon) * \frac{6}{d_v * \psi_v} \quad (12.11)$$

kde $d_v \dots$ je průměr kulové částice o stejném objemu, $d_v = 0,00365 \text{ mm}$
 $\psi_v \dots$ sféricita; dle [119] je $\psi_v = 0,72$

$$a = (1 - \varepsilon) \frac{6}{d_v * \psi_v} = (1 - 0,425) \frac{6}{0,00365 * 0,72} = 1312,6$$

Stanovení součinitele tření:

Pro výpočet součinitele tření je zde využit výraz:

$$\lambda = \frac{133}{\text{Re}} + 2,33 = 33,2 \frac{a * v}{\langle v \rangle} + 2,33 \quad (12.12)$$

$v \dots$ je kinematická viskozita [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
 při teplotě 900°C : $v = 166 * 10^{-6} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$

$$\lambda = 33,2 * \frac{1312,6 * 166 \cdot 10^{-6}}{0,61} + 2,33 = 12,22$$

Stanovení tlakové ztráty – po dosazení rovnice 12.9 do rovnice 12.8 dostaneme rovnici ve tvaru:

$$\Delta p = \rho_p * h \left(\frac{\lambda}{8} * \frac{a \langle v \rangle^2}{\varepsilon^3} + g \right) [Pa] \quad (12.13)$$

$$\Delta p = \left(1,20 * \frac{273}{1173} \right) * 2 * \left(\frac{14,22}{8} * \frac{1312,6 * 0,61^2}{0,425^3} + 9,81 \right) = 2700 [Pa]$$

Hodnota tlakové ztráty je pro tyto návrhové rozměry zcela přijatelná. Při přetlaku plynu v generátoru cca 10 kPa, a požadovaném tlaku plynu před spalovacím motorem cca 3–5 kPa, je tlaková ztráta kolem 3 kPa vyhovující.

12.1.3 Návrh elektroohřevu

Protože se jedná o experimentální zařízení, které má sloužit k výzkumu základních provozních parametrů a závislostí, bylo rozhodnuto o otápění filtru pomocí elektroohřevu. Ten sice není vhodný pro reálné zařízení, nicméně umožňuje rychlý ohřev zařízení a udržování stálé teploty. Návrhový výpočet byl proveden pro dvě varianty:

- přehřev filtru a kalcinace dolomitu
- provozní režim

Přehřev filtru a kalcinace dolomitu – cílem je ohřát náplň filtru na provozní návrhovou teplotu a následně zajistit kalcinaci dolomitu. Pro návrh ohřevu je volena maximální uvažovaná provozní teplota 1000°C .

$$\text{Objem náplně: } V_{nap} = \frac{\pi * D^2}{4} * H = \frac{\pi * 0,25^2}{4} * 2 = 0,098 \text{ m}^3 \quad (12.14)$$

$$\text{Hmotnost náplně: } m_{nap} = V_{nap} * \rho_{syp} = 0,098 * 1650 = 161 \text{ kg} \quad (12.15)$$

Teplo potřebné k ohřevu náplně:

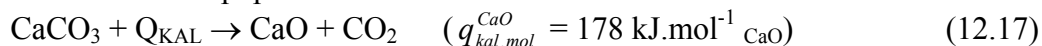
$$Q_A = m_{nap} \cdot c_{p,dol} \cdot (t_{nav} - t_{ok}) = 161 \cdot 0,874 \cdot (1000 - 20) = 130,5 \text{ MJ} \quad (12.16)$$

kde teplota okolí $t_{ok} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

$c_{p,dol}$ je měrná tepelná kapacita dolomitu [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] [118].

Kalcinace dolomitu je endotermní reakce, proto je k jejímu průběhu nutné přivést teplo. Při návrhu filtru nebylo známo konkrétní složení dolomitu. Návrhový výpočet byl tedy proveden pouze pro CaCO_3 . Na základě literární rešerše bylo známo tzv. slučovací teplo CaCO_3 $\Delta H = -178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{CaO}}$ [23,120]. Vzhledem k podobné povaze MgCO_3 bylo slučovací teplo této látky předpokládáno obdobné.

Kalcinaci lze souhrnně popsat rovnicí:

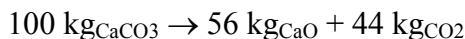


hmotnost 1 kmolu CaCO_3 : $M_{\text{CaCO}_3} = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$

hmotnost 1 kmolu CaO : $M_{\text{CaO}} = 40 + 16 = 56 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$

hmotnost 1 kmolu CO_2 : $M_{\text{CO}_2} = 12 + 2 \cdot 16 = 44 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$

Náplň filtru byla stanovena na $m_{nap} = 161 \text{ kg}$, čemuž odpovídá m_{CaO} .



$$m_{\text{CaO}} = \frac{56 \cdot 161}{100} = 90,16 \text{ kg}_{\text{CaO}} \quad (12.18)$$

Kalcinační teplo vztažené na 1 kg CaO se stanoví dle rovnice:

$$q_{kal,kg}^{\text{CaO}} = \frac{q_{kal,mol}^{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{178 \cdot 1000}{56} = 3178,57 \text{ kJ} \cdot \text{kg}_{\text{CaO}}^{-1} \quad (12.19)$$

Teplo potřebné ke kalcinaci náplně filtru:

$$Q_B = Q_{KAL} = m_{\text{CaO}} \cdot q_{kal,kg}^{\text{CaO}} = 90,16 \cdot 3178,57 = 286,6 \text{ MJ} \quad (12.20)$$

Teplo potřebné k ohřevu dolomitu a jeho kalcinaci: $Q_1 = Q_A + Q_B = 130,5 + 286,6 = 417,1 \text{ MJ}$

Potřebný elektrický výkon je odvislý od doby ohřevu a je znázorněn v následující tabulce. Na základě konzultací byly tepelné ztráty filtru, s určitou rezervou, odhadnuty na 25 % tepelného příkonu.

$$P_e = \frac{Q_1}{n \cdot 3600} \cdot 1000 \cdot z \text{ [kW]}, \quad (12.21)$$

kde n je počet hodin ohřevu

z je koeficient zohledňující tepelné ztráty $z = 1,25$

Tab. 15 Potřebný příkon topidel pro ohřev a kalcinaci

Doba ohřevu n	[hod]	1	2	3	4	5	6	7
Výkon topidel	[kW]	144,8	72,4	48,28	36,21	29,0	24,1	20,7

Provozní režim – cílem je udržet náplň filtru na provozní teplotě a zajistit kalcinaci obměňovaného dolomitu a ohřát proudící plyn na provozní teplotu. Pro návrh ohřevu je volena maximální uvažovaná provozní teplota 1000 °C.

Ohřev plynu - na základě provozních zkušeností s generátorem Biofluid 100 se předpokládala vstupní teplota plynu do filtru cca. 450 °C. Proto bylo třeba uvažovat s ohřevem plynu na provozní teplotu.

$$\text{Střední teplota: } t_s = \frac{1000 + 450}{2} = 725^\circ\text{C} \quad (12.22)$$

Stanovení střední měrné tepelné kapacity plynu pro teplotu 725°C bylo provedeno v programu Microsoft Excel. Hodnoty $c_{p,i}$ jednotlivých složek jsou čerpána z [114].

Měrná tepelná kapacita směsi plynu se stanoví dle vztahu [121]:

$$c_{p,pl} = \sum_i w_i * c_{p,i} \quad [\text{kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}] \quad (12.23)$$

Tab. 16 Stanovení měrné tepelné kapacity plynu při teplotě 725 °C

Složka	Hmotnostní podíl w_i	Měrná tepelná kapacita složek $c_{p,i}$ (při teplotě 725°C)	$w_i * c_{p,i}$
	[% _{hm.}]	[kJ.kg ⁻¹ K ⁻¹]	[kJ.kg ⁻¹ K ⁻¹]
CO	0,17	1,18	0,196
CO ₂	0,28	1,23	0,344
H ₂	0,009	14,94	0,145
CH ₄	0,024	4,46	0,106
N ₂	0,52	1,17	0,609
Suma			1,40

$$c_{p,pl} = 1,40 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\rho_{pl} = 1,20 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$Q_C = V_{pl} * \rho_{pl} * c_{p,pl} * \Delta t = 25 * 1,20 * 1,40 * (1000 - 450) = 23,10 \text{ MJ.hod}^{-1} \quad (12.24)$$

Ohřev a kalcinace obměňovaného materiálu – předpokládá se obměna cca 5 % dolomitu za hodinu.

$$Q_D = 0,05 * Q_1 = 0,05 * 417,1 = 20,85 \text{ MJ.hod}^{-1} \quad (12.25)$$

Teplo potřebné k zajištění provozu filtru:

$$Q_2 = Q_C + Q_D = 23,10 + 20,85 = 43,95 \text{ MJ.hod}^{-1} \quad (12.26)$$

$$\text{Příkon topidel: } P_e = \frac{Q_2}{3600} * 1000 * z = \frac{43,95}{3,6} * 1,25 = 15,3 \text{ [kW]} \quad (12.27)$$

Pro návrh elektroohřevu jsou tedy rozhodující hodnoty a parametry přehřevu a kalcinace náplně filtru. Nicméně je třeba mít na zřeteli i výkon potřebný pro zajištění provozních podmínek.

12.2 Popis horkého katalytického filtru

Jak již bylo uvedeno výše, byl návrh poloprovozního horkého katalytického filtru směřován k vývoji funkční průmyslové technologie. Základní návrhové rozměry filtru byly korigovány na základě konstrukčního řešení a dostupnosti materiálu. Průměr filtru byl zvětšen na 264 mm. Základní geometrické rozměry jsou patrné z Obr.č. 47. Celý filtr byl vyroben

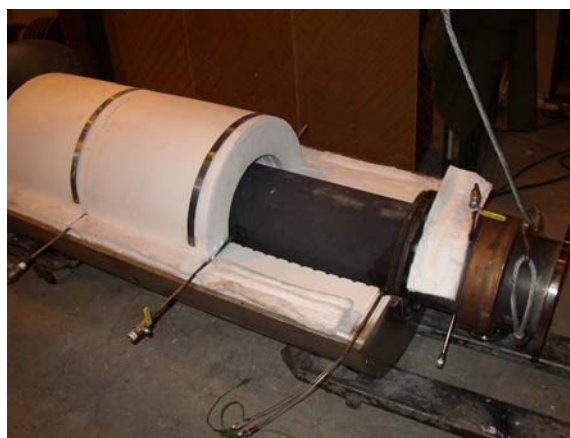
z žárovevné nerezové oceli 17 255. Finální konstrukční návrh a výrobu filtru zajišťovala firma ATEKO Hradec Králové.

Nejsložitějším úkolem bylo zajištění dlouhodobého provozu s obměnou pasivovaného katalyzátoru. K tomu slouží otočný rošt, který zajišťuje jeho vyhrnování. Rošt má na horní kuželové ploše i na spodní rovné ploše evolventní žebra, která zabezpečují pohyb katalyzátoru nejprve směrem k obvodu reaktoru, žebra na spodní části zajišťují pohyb katalyzátoru ke středu reaktoru. Provoz roštu je diskontinuální. Při nárůstu tlakové ztráty filtru je část náplně vyhrnuta, čímž se rozruší filtrační koláč v dolní části reaktoru.

Plyn je přiváděn do filtru ve spodní části přes speciální rozváděcí věnec. Po obvodu filtru je pak 12 otvorů pro vstup plynu, které jsou chráněny proti zasypání dolomitem. Těsně nad vstupem plynu jsou po obvodu tři vstupy pro přívod vzduchu. Dále jsou po výšce filtru dvě odběrná místa pro vzorkování plynu. Konstrukce filtru je nejlépe patrná z následujících obrázků Obr.č. 43 až Obr.č. 46. Okolo filtru jsou instalována elektrická topidla z tvrzeného sibalalu a sibalová izolace. Celé zařízení je umístěno v obalu z nerezového plechu.



Obr.č. 43 Rotační rošt



Obr.č. 44 Izolování filtru a topidla

Otápění filtru je řešeno elektroohřevem s příkonem 30 kW se záměrem postupným vývojem tento způsob nahradit částečným spalováním energoplynu přímo ve filtru. Bylo použito 6 kusů topidel firmy Kanthal. Byly zvoleny půlkruhové topné moduly FIBROTHAL® HAS (půlválce) s vloženými topnými elementy. Maximální teplota elementu je 1150 °C. Topný element modulu je vyroben z drátu KANTHAL A-1. Moduly dosahují, při maximální teplotě elementu, měrného výkonu 16 kW.m⁻². Výkon jednoho modulu je 5 kW.

Lehké konstrukce topidel z materiálu FIBROTHAL kombinuje výhody tvrzené vláknité izolace a elektrického otopu. Nízká měrná tepelná kapacita zdíva z keramických vláken významně přispívá k energetickým úsporám a vyšším výkonům. Moduly vyrobené z keramických vláken se vyznačují vysokou odolností vůči chemikáliím, včetně většiny kyselin (kromě kyseliny fluorovodíkové, kyseliny fosforečné a silných zásad). Potřísnění vodou nebo olejem nemá žádný vliv na jejich vlastnosti. Po vysušení a odpaření se teplotní a fyzikální vlastnosti materiálu obnoví. Toto však neplatí pro samotný topný element, který může začít korodovat [122].



Obr.č. 45 Tělo filtru



Obr.č. 46 Instalace filtru za zplyňovací generátor

Elektroohříváče jsou řízeny z řídicí jednotky, která je umístěna na horní plošině nosné konstrukce. Elektrická topidla jsou rozdělena na tři samostatné sekce. Každou z nich je možno zvlášť regulovat nastavením požadované teploty. Řídící termočlánky jsou umístěny v ochranné trubičce, která je přivařena k vnitřní stěně filtru. Příkon všech tří topidel je snímán pomocí digitálního elektroměru. V průběhu provozních zkoušek byl výstup elektroměru propojen s měřicím systémem XMEAS. Na řídicí jednotce je dále umístěno ovládání rotačního roštu, je zde vyvedeno měření tlakové ztráty filtru a ovládání šoupátek pro vysypávání pasivovaného dolomitu.

12.2.1 Měřené veličiny

Většina snímaných dat je propojena s PC stanicí a programem XMEAS, který ukládá kontinuální záznam dat jak z filtru, tak i z provozu fluidního generátoru. Hlavní měřené veličiny jsou patrné z následujících schémat na Obr.č. 47 a Obr.č. 49. Na počátku byla zaznamenávána následující data:

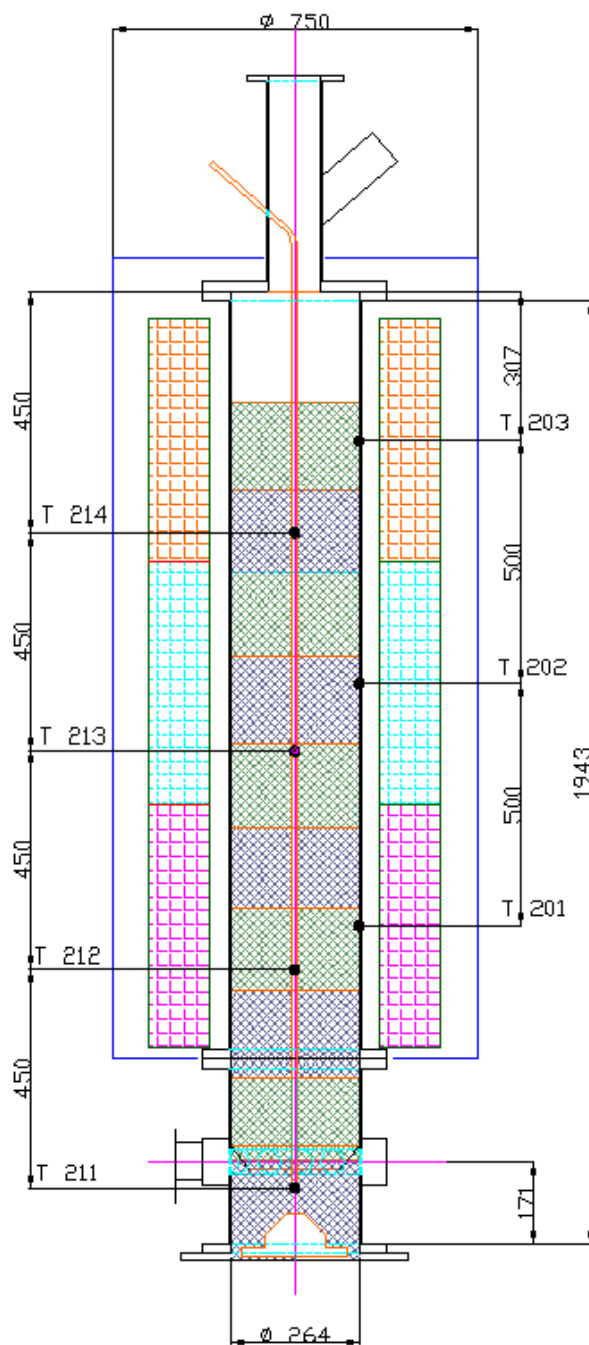
- tři teploty na stěně filtru sloužící k regulaci topidel – T201–T203
- čtyři teploty snímané v ose filtru – T211–T214
- tlaková ztráta filtru

Postupně, s rozšířením měření a rostoucími požadavky měření, byly doplněny následující měřené veličiny do on-line záznamu:

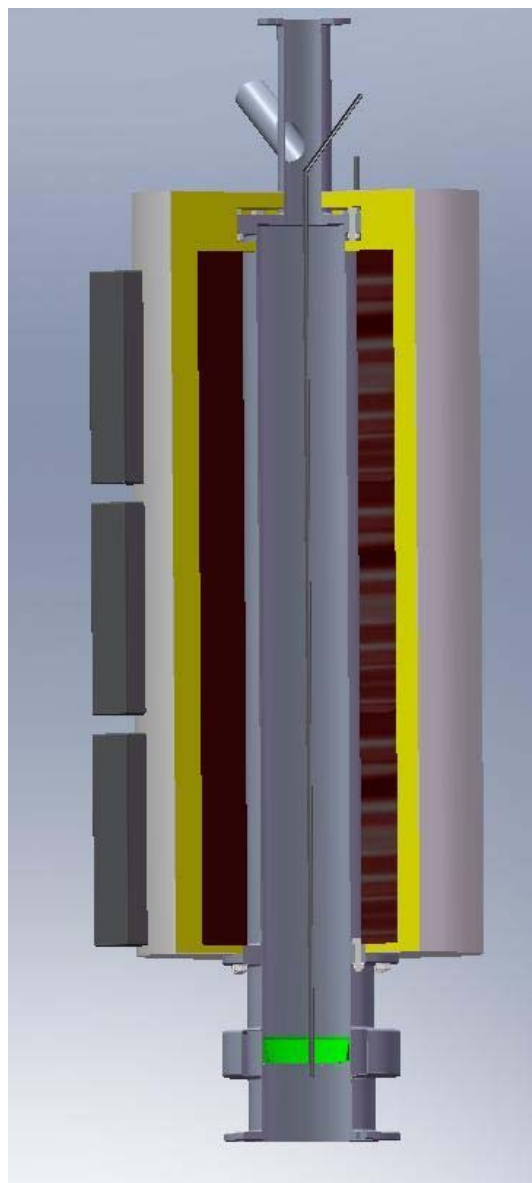
- teplota výstupního plynu
- příkon topidel

Na rozdíl od surového plynu je možné průtok vyčištěného plynu za filtrem měřit speciální segmentovou clonou (viz. Kap. 10.2) pro měření prašných plynů. Clona je umístěna ve výstupním potrubí. U clony je měřena teplota a tlak plynu a tlaková ztráta clony. Tyto údaje jsou zavedeny do samostatné měřicí ústředny, která z nich stanoví reálný průtok

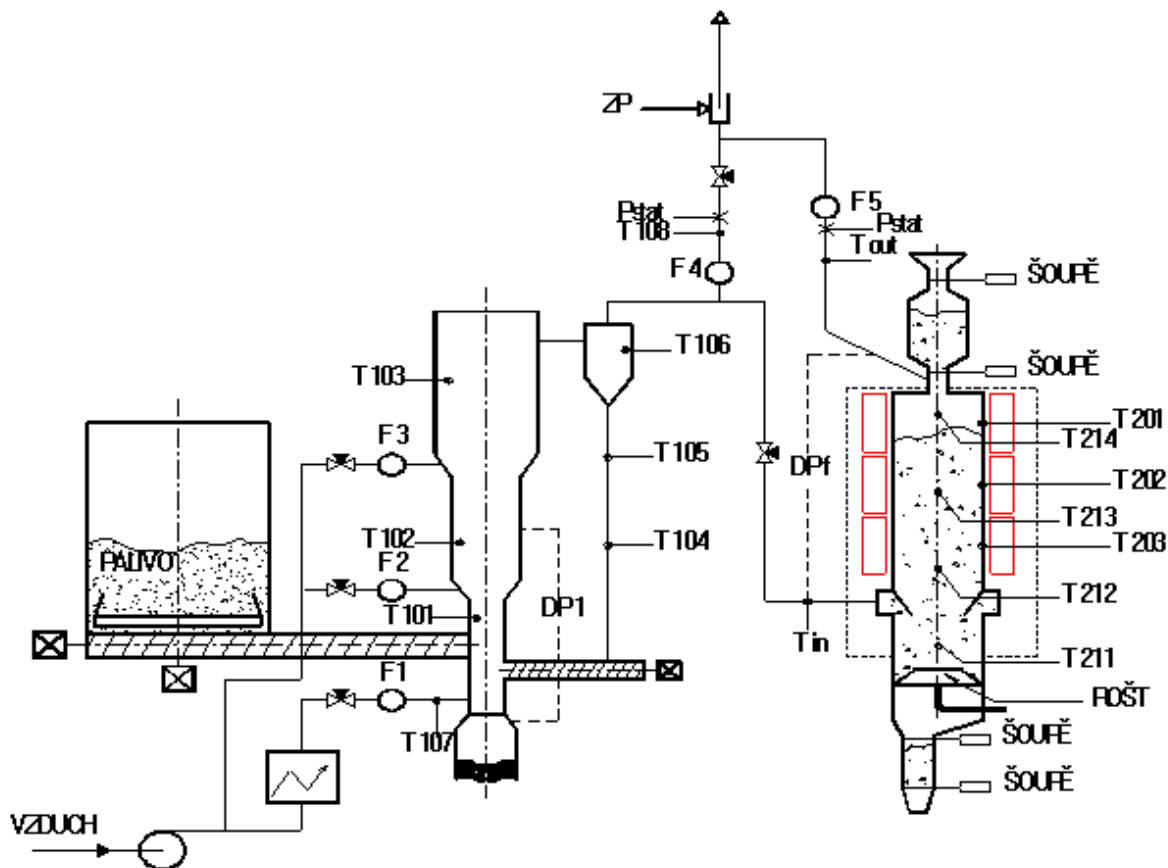
a průtok v normálních metrech krychlových. Hodnoty tlaku a teploty plynu jsou dále zaznamenávány jako výstupní parametry plynu. Teplota plynu vstupujícího do filtru je měřena přenosným teploměrem COMET se záznamem dat.



Obr.č. 47 Schéma filtru a měřicích míst



Obr.č. 48 3D schéma horkého filtru



Obr.č. 49 Schéma zapojení HKF s vyznačenými odběrovými místy

12.2.2 Předehřev plynu

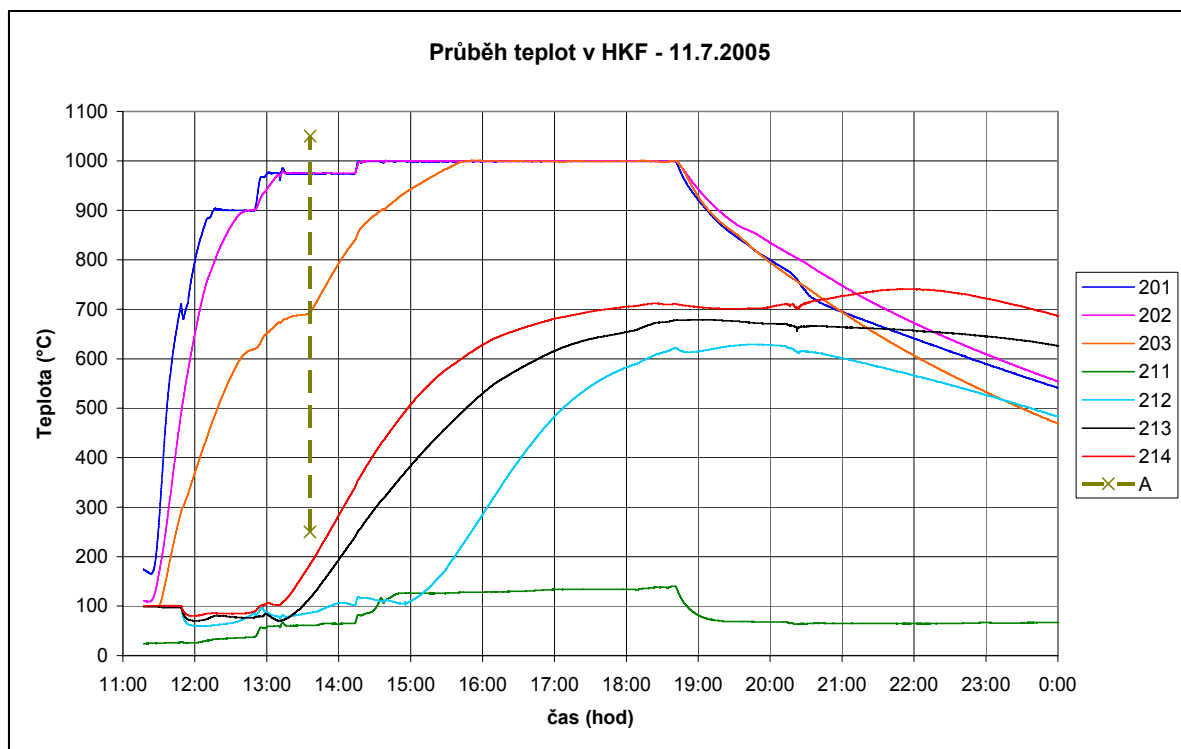
Vzhledem k povaze celého stendu je jeho negativní vlastností velká tepelná ztráta. Proto je teplota výstupního plynu za cyklonem podstatně nižší než u reálných průmyslových aplikací. Teplota plynu na výstupu z generátoru před pomocným hořákem se pohybuje okolo 400–500 °C. K HKF je však relativně dlouhá potrubní cesta, kde plyn značně chladl. Teplota plynu vstupujícího do filtru se proto pohybovala v intervalu cca 300–350 °C. To mělo nepříznivý dopad, protože se dolomit v dolní části filtru ochlazoval. Teplotní profil po výšce filtru byl velmi nestabilní a diferencovaný. Proto byla na potrubí, spojující zplyňovací generátor s filtrem, instalována dvě odporová topidla s výkonem 2x2 kW, která zajišťují předehřev plynu na teploty cca 470–550 °C, v závislosti na průtoku a teplotě plynu na výstupu ze zplyňovače. To má velmi příznivý dopad na teploty ve filtru a přibližuje provozní podmínky reálným podmínkám. Teplotní profil se více vyrovnal a snížila se teplotní difference mezi spodní a horní částí náplně.

12.3 Metodika měření

Měření byla, vzhledem k velké náročnosti, prováděna v tří denních blocích. Z každého měření pak byla vypracována separátní dílčí zpráva o měření, ve které byly zaznamenány veškeré zásahy obsluhy do řízení generátoru a filtru, veškerá nastavení a jejich případné změny, poruchy, atd. Metodika měření byla několikrát upravována na základě provozních zkušeností s provozem katalytického filtru. V následujícím textu je stručně popsán průběh experimentů, záznamu a zpracování provozních dat a základní metodika odběrů a analýz vzorků.

12.3.1 Průběh měření

Jak již bylo zmíněno výše, měření probíhala v tří denních blocích. První den byl vždy vyčištěn zplyňovací generátor, svodová trubka pod cyklonem a výstupní potrubí. Byl také naplněn zásobník paliva a vysypán popel z popelníku. V rámci kontroly většinou docházelo také k sejmutí roštu a kontrole generátoru, zda na jeho stěnách není napečené palivo. Hlavním úkolem však bylo vyprázdnění katalytického filtru, jeho opětovné naplnění novým, čistým dolomit, který bylo nutné následně zkalcinovat. Dolomit byl vždy před vsypáním do reaktoru proprán na sítu tekoucí vodou kvůli odstranění prachu. Když tento prach nebyl vypírán, ulétával s plynem a zanášel odběrová místa. Do filtru byla vždy nasypána maximální náplň cca 110 litrů dolomitu, tedy více než byla potřebná dávka. Množství katalyzátoru bylo následně redukováno až těsně před samotným vpuštěním plynu do HKF. Ohřev a kalcinace dolomitu probíhala vždy několik hodin, ohřev musel být zapnut ještě před polednem, aby se dolomit dostatečně prohřál a zkalcinoval. Zpočátku býval filtr zapnut i přes noc (na sníženou teplotu), pak se z důvodu bezpečnosti od tohoto upustilo. Teplota regulace byla vždy nastavena tak, aby odpovídala přepokládané provozní teplotě a nedocházelo ke zkreslování výsledků. Při ohřevu a kalcinaci byl filtr profukován malým množstvím vzduchu pro odvod uvolňovaného CO_2 . Jeho zvyšující se koncentrace by způsobila nárůst kalcinační teploty. Během ohřevu byly v programu XMEAS zaznamenávány průběhy sedmi teplot ve filtru a příkonu topidel.



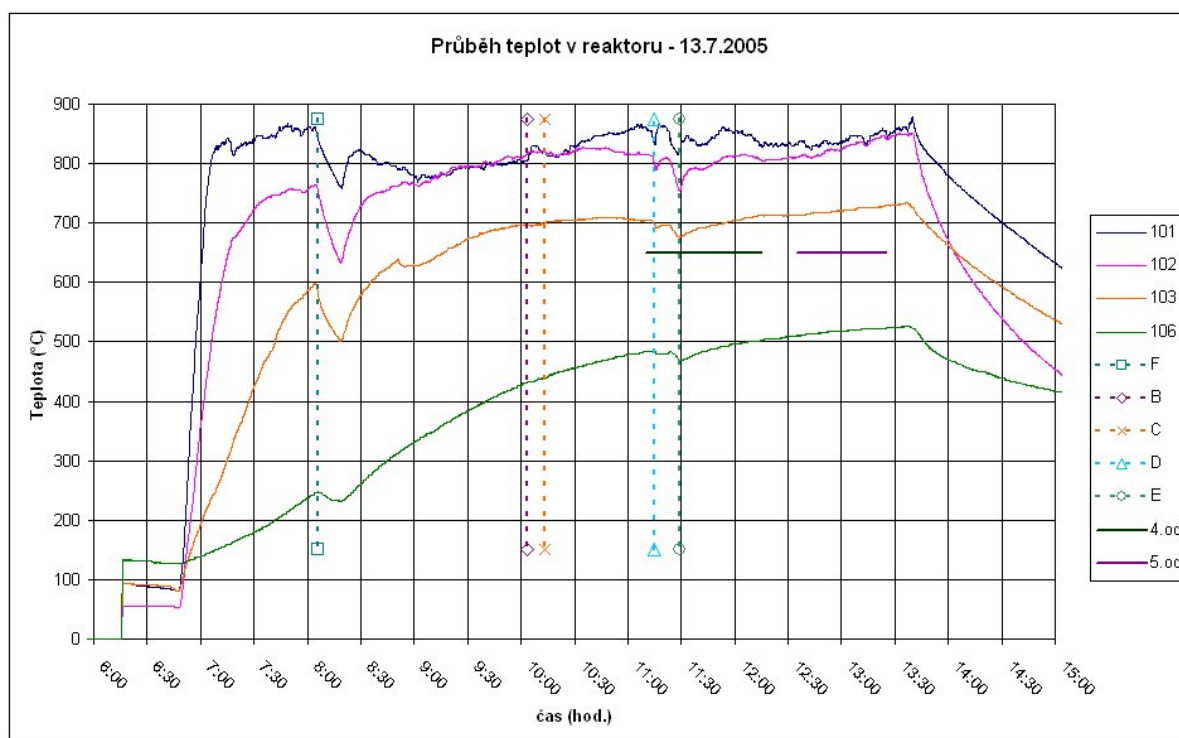
Obr.č. 50 Ukázka průběhu teplot při nahřívání HKF

Druhý den bylo nutné zapnout otápění HKF cca kolem 5:30, aby došlo k co možná maximálnímu prohřátí filtru a zrovnomnění teplotního pole. Filtr byl opět profukován menším množstvím vzduchu.

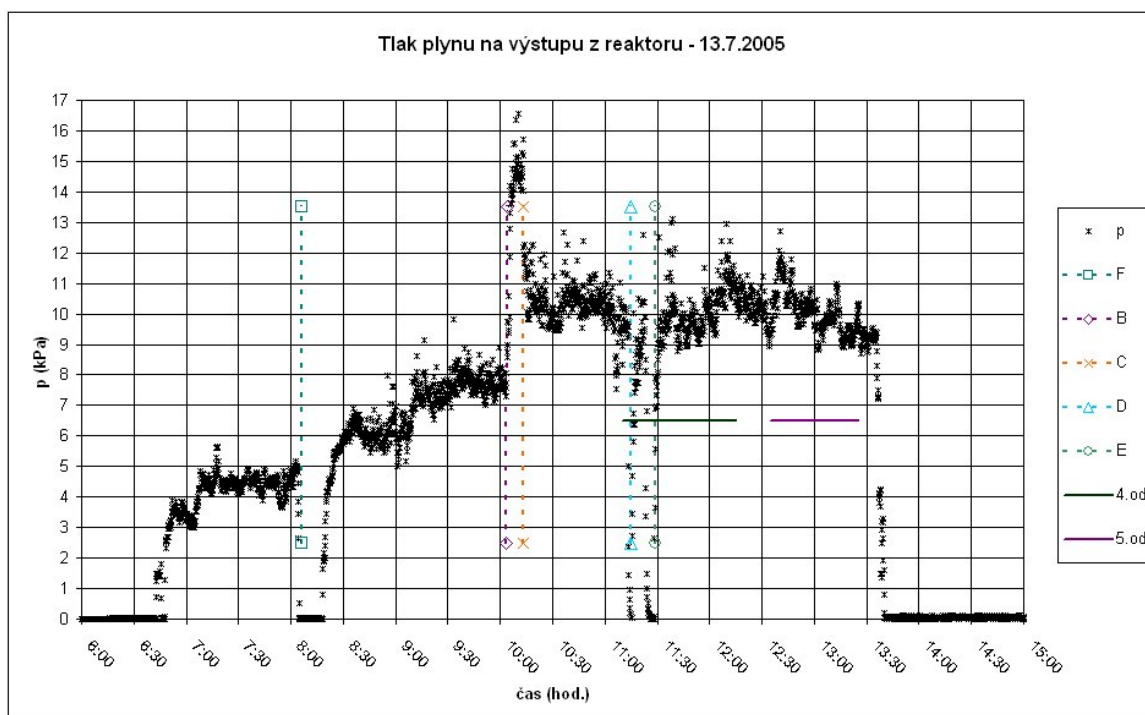
Aby bylo možné zahájit odběry kolem 11:00 hodiny, musel být zplyňovací generátor zapálen kolem 7:00. Jako palivo byla používána smrková štěpka. Podrobnější charakteristika paliva je uvedena dále. Generátor byl nejprve vyhříván ve spalovacím režimu. Když teplota v primární zóně dosáhla hranice 750 °C, byl zvýšen tok paliva do generátoru, což zajistilo přechod do zplyňovacího režimu. Kvůli urychlení prohřátí generátoru a následných potrubních vedení

bylo do generátoru zaváděno malé množství (asi $3 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$) terciárního vzduchu. Díky němu docházelo ke spalování plynu ve freeboardu, čímž se zvyšovala teplota výstupního plynu. Prohřívání generátoru trvalo vždy cca. dvě a půl hodiny. Po krátké odstavce, při které bylo doplněno palivo do zásobníku, aby nebylo nutné přerušovat provoz generátoru mezi jednotlivými vzorkovacími intervaly, byl nastaven optimální zplyňovací režim. Množství primárního vzduchu bylo nastavováno na cca. $23 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$, sekundární a terciární vzduch byl vypnut. Po cca. dalších třiceti minutách provozu nastala stabilizace teplot v generátoru a zplyňovací proces probíhal ustáleně, za konstantních podmínek (Obr.č. 51) a s minimálními zásahy do dávkování paliva.

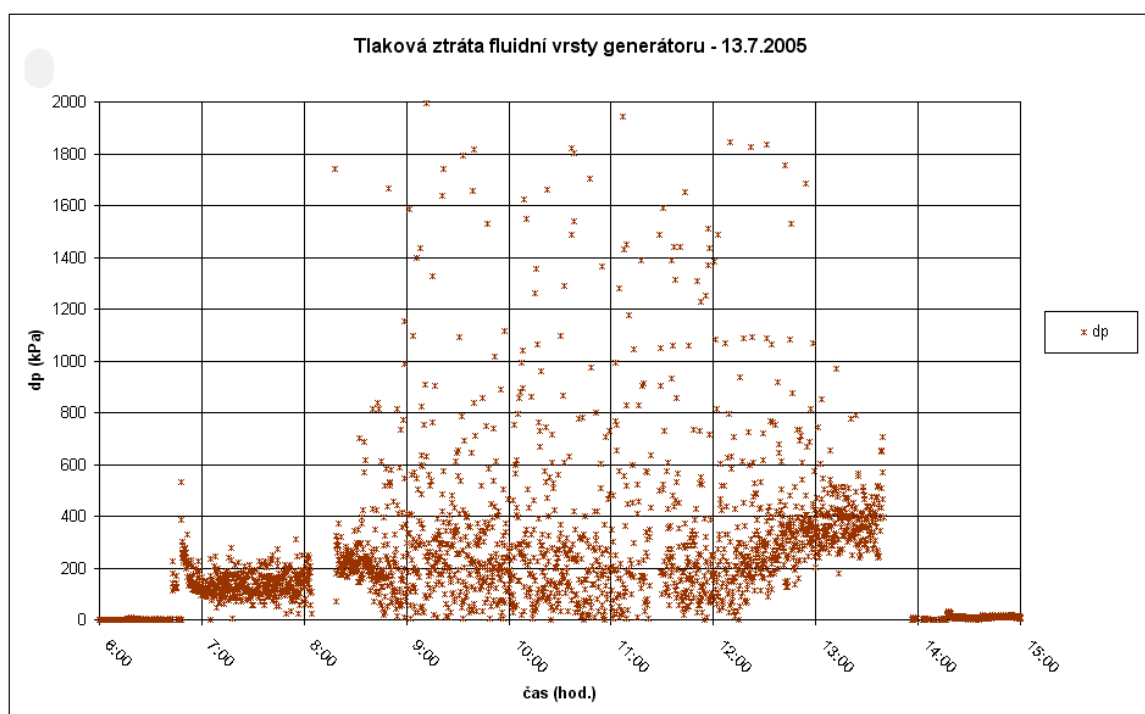
Zplyňovací teploty v loži (T101, T102) se pohybovaly v intervalu 800–830 °C, teplota ve freeboardu v intervalu 680–720 °C. Teplota plynu proudícího přes cyklon se pohybovala od 450 do 535 °C. To je přibližná teplota plynu na výstupu ze zplyňovacího generátoru. Tyto podmínky jsou rozhodující pro množství a složení dehtů v surovém plynu. Přetlak vystupujícího plynu se pohyboval v intervalu 7,5–17 kPa v závislosti na tom, jak moc bylo zaneseno potrubí a HKF prachem. Primární vzduch byl předehříván konstantně na teplotu 150 °C. V programu XMEAS byly zaznamenávány hodnoty teplot v generátoru, v cyklonu a ve výstupním potrubí, teplota primárního vzduchu, tlaková ztráta fluidní vrstvy, tlak výstupního plynu, tlak v zásobníku. Interval záznamu dat byl 15 sekund.



Obr.č. 51 Průběh teplot ve fluidním generátoru



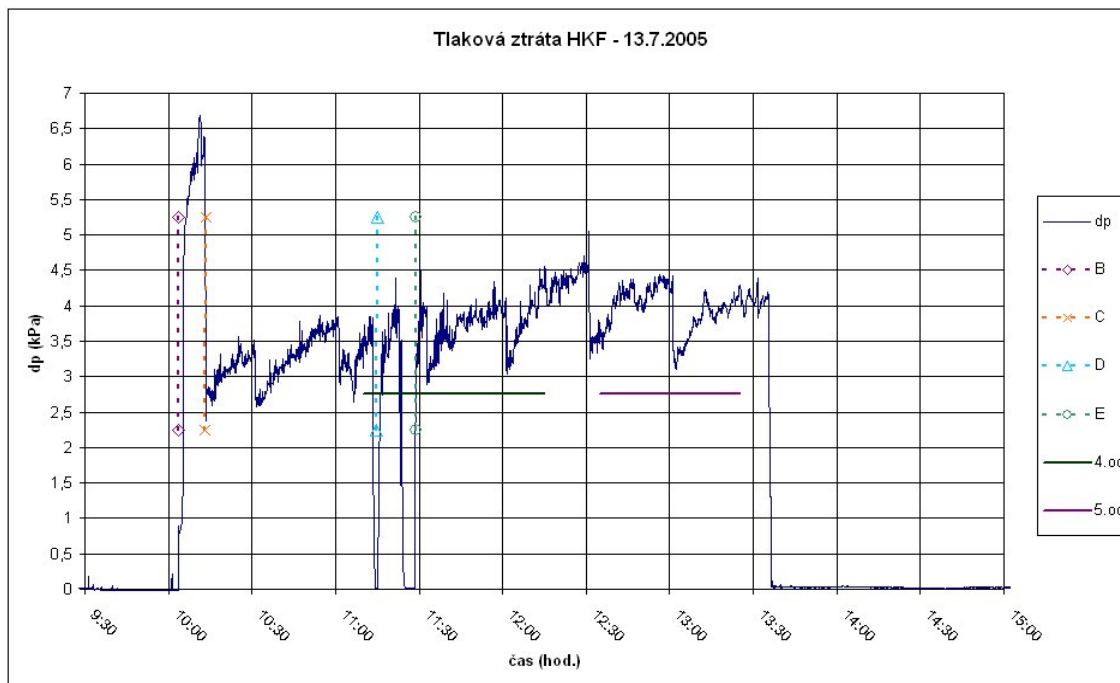
Obr.č. 52 Tlak plynu na výstupu z reaktoru



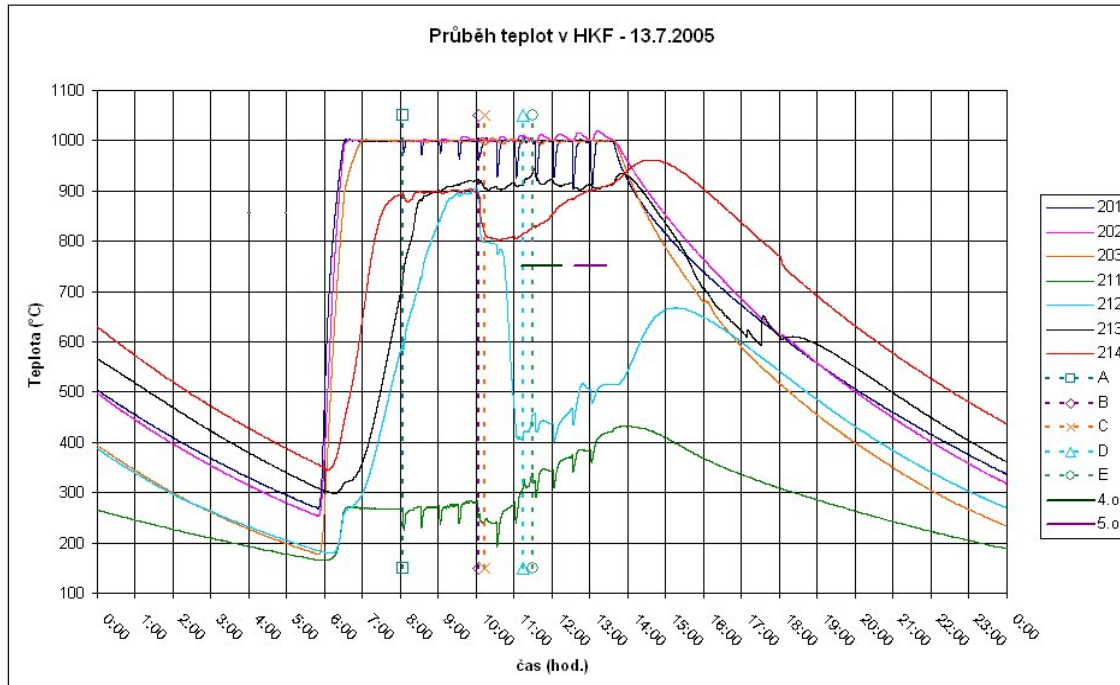
Obr.č. 53 Tlaková ztráta fluidní vrstvy generátoru

Po ustálení provozu fluidního generátoru bylo možné vpustit plyn do HKF. Nejprve byl ze spodní části vytočen studený dolomit a množství dolomitu ve filtru bylo upraveno na 100 litrů. Následně byl otevřen vstupní ventil do HKF a postupně byl přivíráán ventil na by-passovém potrubí na fákel. Přes HKF tak začal proudit plyn, jeho průtok byl regulován přivírááním ventilu na obtoku. Průtok byl nastavován dle požadavků na daný experiment a měřen pomocí segmentové clony – viz. Kap. 10.2. Při proudění plynu přes HKF se ve spodní části v důsledku zachytu pevného úletu vytvářel filtrační koláč. Tím pádem narůstala

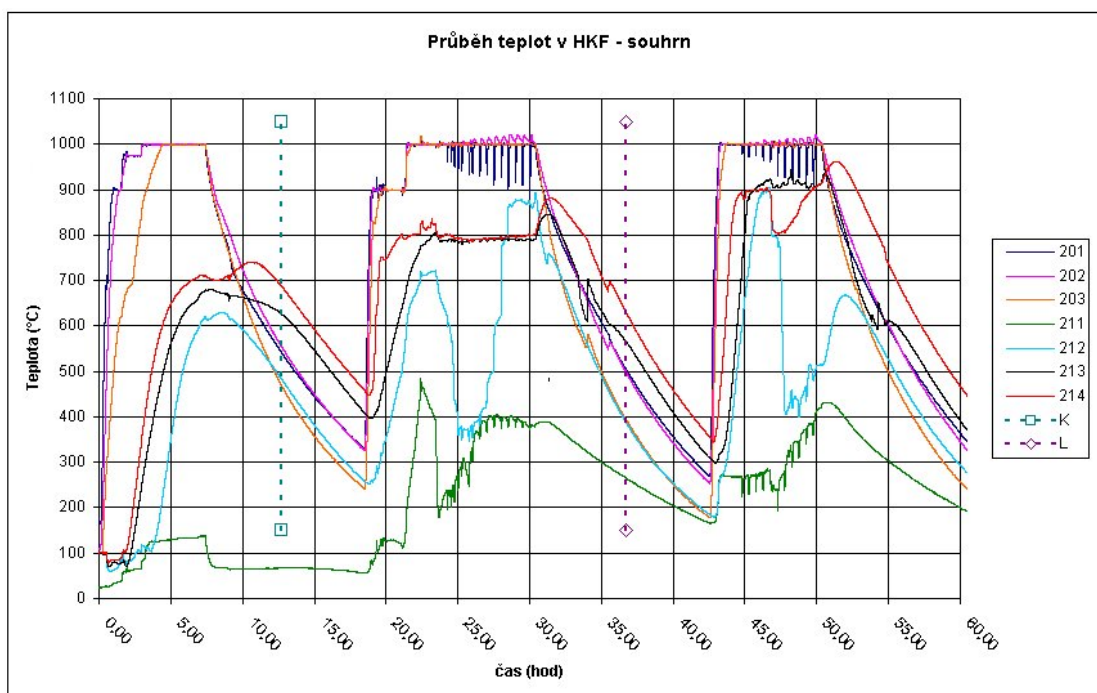
také tlaková ztráta HKF, v důsledku čehož se částečně snižoval průtok plynu přes HKF. Odstraňování filtračního koláče bylo prováděno v 15 minutových intervalech – viz. Kap.12.3.2. Průtok plynu kolísal zhruba o $\pm 10\%$. Proto se při nastavování průtoku volila střední hodnota průtoku.



Obr.č. 54 Tlaková ztráta HKF



Obr.č. 55 Průběh teplot v HKF během měření



Obr.č. 56 Průběh teplot v HKF po celou dobu tří denního experimentu

12.3.2 Obměna materiálu

Jedním z nejdůležitějších procesů během celého provozu zařízení je obměna dolomitu ve filtru. Na základě teoretických studií se neočekávala nutnost obměny materiálu z důvodu poklesu aktivity katalyzátoru, ale kvůli tvorbě filtračního koláče. Tento jev je zcela patrný z průběhu tlakové ztráty ve filtru na Obr.č. 54. Obměna materiálu se provádí diskontinuálně. V teoretických, návrhových výpočtech se předpokládala obměna cca 5 % náplně filtru, tj. 5 litrů. Při prvních měřeních se obměňovalo cca 5 litrů v 60 minutových intervalech. To se ukázalo jako nevhodné, neboť tak velké množství materiálu se nestíhalo ohřívat a kalcinovat. Navíc tlaková ztráta v takto dlouhém intervalu neúměrně vzrůstala. Proto se interval obměny materiálu ustálil na periodě 15–30 minut v závislosti na množství protékajícího plynu a obsahu prachových částic. Obměňované množství dolomitu se stabilizovalo na 1 l dolomitu. Toto množství odstraněného dolomitu stačilo k rozrušení filtračního koláče a následnému poklesu tlakové ztráty filtru.

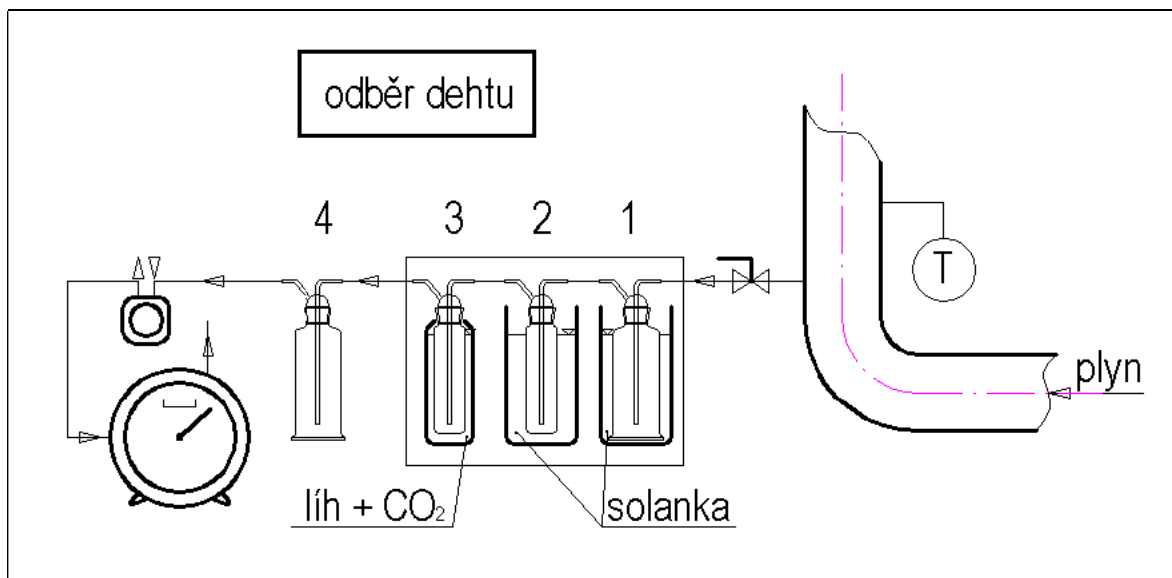
12.4 Metodika odběrů a analýzy dehtu

Odběr vzorků pro stanovení obsahu dehtů v plynu a jejich následná analýza byla nejdůležitější částí experimentů a prováděných měření.

12.4.1 Metodika odběrů vzorků dehtu

Pro odběry dehtů byl stanoven jednotný postup tzv. Tar Protocolem. Podrobně byl tento postup popsán v Kap.6.5. Trať podle dokumentu Tar Protocol je navržena tak, aby byla schopna jímat co možná největší množství procházejícího dehtu. Nicméně měření pomocí takové trati je poměrně náročné, a to jak na čas, tak na vybavení. Je třeba připravit několik sad po sedmi kusech čistých promývaček, přičemž jejich kompletní vyčištění zabere i několik hodin. Tar Protocol neumožňuje opětovné použití promývaček po vypláchnutí pouze acetonem. Pro stanovení obsahu dehtu při daném nastavení je také třeba provést několik odběrů, vzorky následně smíchat a důsledně homogenizovat.

Vzhledem k tomu, že zejména materiálové, ale i personální zabezpečení pracoviště je omezené, byla pro odběr vzorků dehtu použita modifikace výše popsané trati, která je už po řadu let využívána také pracovníky z VŠCHT Praha. Na základě měření provedených pracovníky VŠCHT poskytuje tato metoda výsledky srovnatelné s postupem dle Tar Protocolu. Tato metoda je časově méně náročnější, využívá pouze tři probublávače k jednomu odběru (resp. šest, pokud uvažujeme odběr před a za HKF). Vzhledem k diametrálně odlišným koncentracím před (mg) a za (μg) HKF byla vždy tzv. „čistá odběrová trať“, používaná za HKF, důkladně propláchnuta a použita k odběru v tzv. „špinavé trati“ před HKF. Schéma zapojení odběrové trati dle VŠCHT je znázorněno na následujícím obrázku.



Obr.č. 57 Aparatura používaná pro odběry vzorků dehtu [25]

Pozn.: 1, 2, 3 – promývačky naplněné acetonem; 4 – záložní filtrační promývačka naplněná vodou T – místo měření teploty,

Vzorkovaný plyn je veden odběrovou trubicí přes kulový ventil a teflonovou spojovací trubičku do sady promývaček (promývačky podle Drechslera NZ 29/32–250 ml trubice rovná, na konci zúžená, aby nedošlo k ucpání (průměr 8/5 mm)) s acetonem 1, 2 a 3. Tyto promývačky jsou zčásti zaplněny skleněnými kuličkami o průměru 4 až 5 mm, čímž je při průchodu plynu zajištěn větší kontakt mezi plynem a kapalinou. Bublačky se naplnily celkovým množstvím 100 ml acetonu, který byl stupňovitě rozdělen asi v poměru 70–20–10. A to z důvodu toho, že docházelo k částečnému odpařování acetonu z první i druhé bublačky, který se pak srážel ve třetí nádobce. První dvě bublačky byly ponořeny do koncentrovaného zmrazeného roztoku solanky o teplotě cca $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, třetí bublačka byla ponořena do lihové náplně podchlazené, pomocí suchého ledu, na cca $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tím se zajistilo komplexní vychlazení plynu, vysrážení a zachycení veškerých dehtovitých látek.

Za odběrovou trati byla umístěna filtrační promývačka 4 naplněná vodou a doplněná na výstupu o buničitou vatu, aby se zachytily případné zbytkové nečistoty před čerpadlem. Za čerpadlem byl zařazen bubnový plynoměr (laboratorní plynoměr fy SPEKTRUM Skuteč, s.r.o.–typ PI 0,5 měřicí rozsah: $0,83\text{ až }12,5\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ největší dovolená chyba v celém rozsahu měření: $\pm 0,5\text{ }\%$). Teplota a tlak plynu, procházejícího bubnovým plynoměrem, nebyly přímo měřeny. Vzhledem k délce spojovacích hadic lze předpokládat, že teplota plynu v plynoměru se bude blížit teplotě okolí. Přepočet na normální podmínky je tedy možný i s použitím absolutního barometrického tlaku a teploty okolního prostředí. Chyba při zanedbání rozdílu tlaku činí max. $0,5\text{ }\%$ [123]. Promývačky byly propojeny teflonovou hadicí. Zbytek aparatury byl spojen hadicí z PVC. Za účelem dosažení těsnosti byla přes všechny spoje převlečena silikonová hadička.



Obr.č. 58 Odběrová trať vzorků dehtu



Obr.č. 60 Vzorek dehtu odebraný před a za HKF



Obr.č. 59 Promývačky s vzorkem dehtu za HKF

12.4.2 Analýza vzorků

Analýza vzorků dehtu byla provedena v laboratořích VŠCHT v Praze. Před samotnou analýzou byly vzorky nejprve upraveny. Vzorky byly odfiltrovány na papírovém filtru pro jemnou filtraci. Hmotnost zachyceného prachu byla změřena a použita pro výpočet obsahu prachu v plynu. Jelikož při odběru nebylo možno dodržet isokinetické podmínky, získané hodnoty mají orientační charakter. Po filtraci byla přepravní baňka propláchnuta 20–25 ml čistého acetonu, kterým byl zároveň propláchnut i filtr s prachem. Celkový objem získaného roztoku acetonu byl změřen a jeho část (1 ml) byla použita pro stanovení složení a obsahu dehtovitých látek pomocí plynové chromatografie s hmotnostním detektorem.

Gravimetrické stanovení se z důvodů zdlouhavosti a vysoké relativní chyby neprovádělo. Pro analýzu složení a obsahu dehtu byl použit plynový chromatograf HP6890 s hmotnostním detektorem HP5973, vyrobený firmou Agilent (USA). Nástrík byl prováděn automaticky autosamplerem HTA 300A (HTA, Itálie). Teplota nástríkové komůrky byla nastavena na 280 °C, dělicí poměr na 1:20 a nástríkováno bylo množství 1 µl vzorku. Pro separaci složek dehtu byla použita nepolární kapilární nerezová kolona MTX-1 od společnosti Restek, USA, dlouhá 30 metrů o průměru 0,25 mm a s 0,1 µm tlustým filmem stacionární fáze. Jako nosný plyn bylo použito helium o konstantním průtoku 0,9 ml.min⁻¹. Teplotní program termostatu chromatografu začínal při teplotě 50 °C (prodleva 2 min), rychlostí 15 °C.min⁻¹ se zvyšoval na finální teplotu 300 °C (s prodlevou 5 min). MS detektor zaznamenával celkový iontový proud v rozmezí m/z=10–350 a.e. Napětí na fotonásobiči bylo nastaveno na 1905 V. Teplota iontového zdroje byla 230 °C, kvadrupolu 120 °C.

Pro identifikaci neznámých složek a kvalitativní analýzu byla použita směs standardů polyaromatických uhlovodíků (PAH). Identifikace neznámých sloučenin nalezených ve vzorku byla provedena na základě porovnání s retenčními časy standardů, shody hmotnostních spekter identifikovaných látek s databází (Nist 98) a porovnáním vypočtených retenčních indexů s publikovanými hodnotami. Pro kvantitativní stanovení byla použita metoda absolutní kalibrace (vnější standard). Jako standard byl použit roztok 16 PAHu (doporučených EPA pro sledování PAH ve vzorcích životního prostředí) o koncentraci $200 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Výsledné chromatografické záznamy byly zpracovány a vyhodnoceny pomocí softwaru ChemStation [124].

Koncentrace složky v absorpčním roztoku byla vypočítána dle vztahu (12.28), obsah daného analytu v plynu dle vztahu (12.29).

$$C_i^{ar} = A_i * \frac{C_{ST,i}}{A_{ST,i}} \quad (12.28)$$

$$W_i = C_i^{ar} * \frac{V_{ace}}{V_{pl,vz}} \quad (12.29)$$

kde,

C_i^{ar}

A_i

$C_{ST,i}$

$A_{ST,i}$

W_i

V_{ace}

$V_{pl,vz}$

koncentrace i-té složky v absorpčním roztoku, [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]

plocha chromatografického pásu i-té složky v extraktu

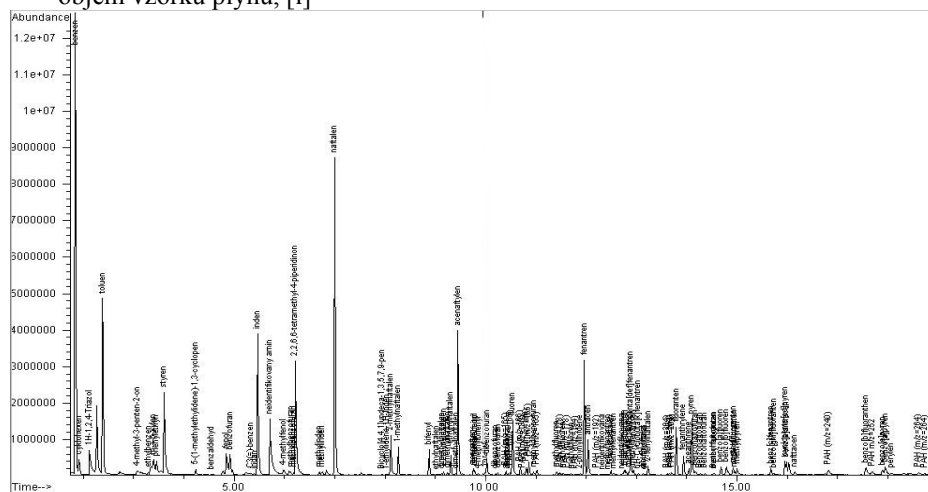
koncentrace i-té složky v standardním roztoku, [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]

plocha chromatografického pásu i-té složky v standardním roztoku

hmotnostní koncentrace i-té složky v plynu, [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]

celkový objem absorpčního roztoku, [ml]

objem vzorku plynu, [l]



Obr.č. 61 Záznam signálu s GC-MS typického vzorku dehtu ze zplyňování biomasy.

12.5 Metodika odběrů plynu

Při stanovování složení produkovaného plynu se využívalo jak on-line analyzátorů, tak zejména jednorázových odběrů do vzorkovnic s následnou analýzou vzorků pomocí plynové chromatografie.

12.5.1 On-line měření

Kontinuální měření složení plynu bylo prováděněno jen u některých experimentů, a to z několika příčin. Hlavním důvodem byl nedostatečný počet vhodných analyzátorů. Z počátku on-line měření složení plynu zajišťovali pracovníci VŠCHT v Praze, kteří měli k dispozici

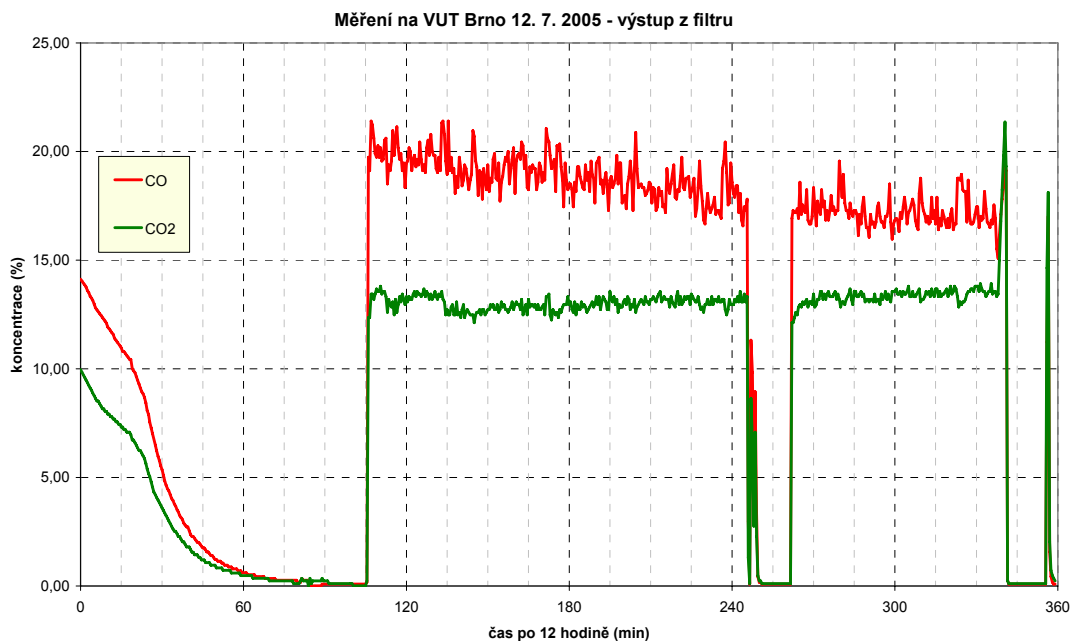
on-line analyzátoři INFRALYT pro měření obsahu CO a CO₂ schopné kontinuálního záznamu dat. U většiny měření však byl dostupný pouze on-line analyzátor INFRALYT 5000 pro měření CO, CO₂ a O₂, který vlastní VUT v Brně. Tento analyzátor však nebyl schopen provádět kontinuální záznam dat. Vzhledem k náročnosti experimentů nebylo možno provádět ruční zápis dat v dostatečně krátkých a pravidelných intervalech. Navíc byl dostupný pouze jeden přístroj, takže nebylo možné měřit plyn zároveň na vstupu i výstupu z HKF. Přesto bylo on-line měření zapojeno a využíváno jako podpůrný prvek při obsluze a regulaci zplyňovacího generátoru i HKF. Odběrová trasa byla napojena buď na výstup plynu za reaktorem, nebo na odběrové místo z výstupního potrubí za HKF. Za výstup z trubky byly zařazeny probublávačky naplněné toluenem a vodou, kde došlo k částečnému vyprání dehtu a prachu z plynu. Pak plyn procházel do haly, kde byla další část čistící trasy. Poslední zbytky prachu a aerosol dehtu se odloučily pomocí buničité vaty a filtračních papírů. Analyzátor je schopen sám nasávat plyn, takže nebylo třeba výrazného přetlaku plynu.



Obr.č. 62 Filtrace plynu před on-line analyzátořem



Obr.č. 63 On-line analyzátor plynu Infralyt 5000



Obr.č. 64 Obsah CO a CO₂ na výstupu do HKF - 12. 7. 2005 (měřeno analyzátořem ASIN)

12.5.2 Off-line odběry

Pro jednorázové off-line analýzy se odebíraly vzorky do skleněných nebo kovových vzorkovnic (myší). Jako odběrová místa byly použity výstupy, kde se prováděl odběr vzorků pro stanovení obsahu dehtu v plynu.

Pro zamezení kondenzace benzenu a toluenu z plynu, před následným chromatografickým stanovením, se odběr vzorků prováděl v horké části plynového potrubí. Přítomné složky dehtu (naftalen a vyšší uhlovodíky) po odběru vykondenzovaly z plynu na stěnách vzorkovnic a následnou analýzu neovlivňovaly. Před samotným odběrem se musí vzorkovnice naplnit vodou. Při odběru je nutné umístit vzorkovnici do svislé polohy. K hornímu kohoutku se připojí teflonová hadička, skrz kterou již musí proudit plyn. Tím se zabrání kontaminaci vzorku vzduchem z této odběrové hadičky. Po připojení je nejprve otevřen horní kohout a pak kohout dolní. V důsledku toho začne přes tento spodní kohout vytékat voda ze vzorkovnice, čímž se v ní vytváří podtlak, a tudíž je přes horní ventil přisáván plyn do vzorkovnice (Obr.č. 66). Tento efekt je umocněn tím, že plyn v potrubí má mírný přetlak. Po odečtení veškeré vody ze vzorkovnice je nejprve uzavřen dolní kohout, v nádobě se tím pádem vytvoří mírný přetlak. Po té je uzavřen také horní kohout. Přetlak uvnitř vzorkovnice zabraňuje kontaminaci vzorku vzduchem v případě, že by existovaly nepatrné netěsnosti.



Obr.č. 65 Vzorkovnice pro jednorázové odběry plynu

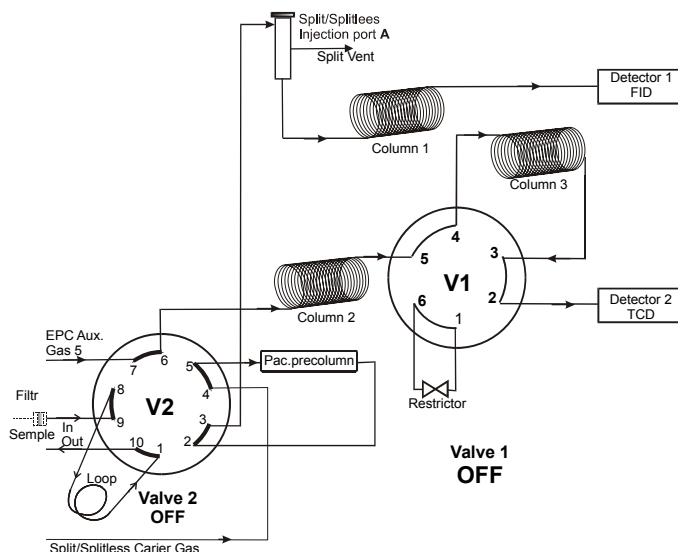


Obr.č. 66 Provádění odběrů plynu

12.5.3 Analýza vzorků

Plyny ze skleněných vzorkovnic byly analyzovány na VŠCHT v Praze na chromatografu HP6890 osazeném TCD a FID detektory. Schéma je uvedeno na Obr.č. 67. Stanovení permanentních plynů (O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4) se provádělo pomocí detektoru TCD, stanovení směsi lehkých uhlovodíků, benzenu a toluenu se provádělo na kapilární koloně s detekcí na FIDu. Jako nosný plyn pro oba kanály bylo použito helium. Protože odezva vodíku v heliu je nízká a není lineárně závislá na jeho koncentraci v plynu, bylo přesné

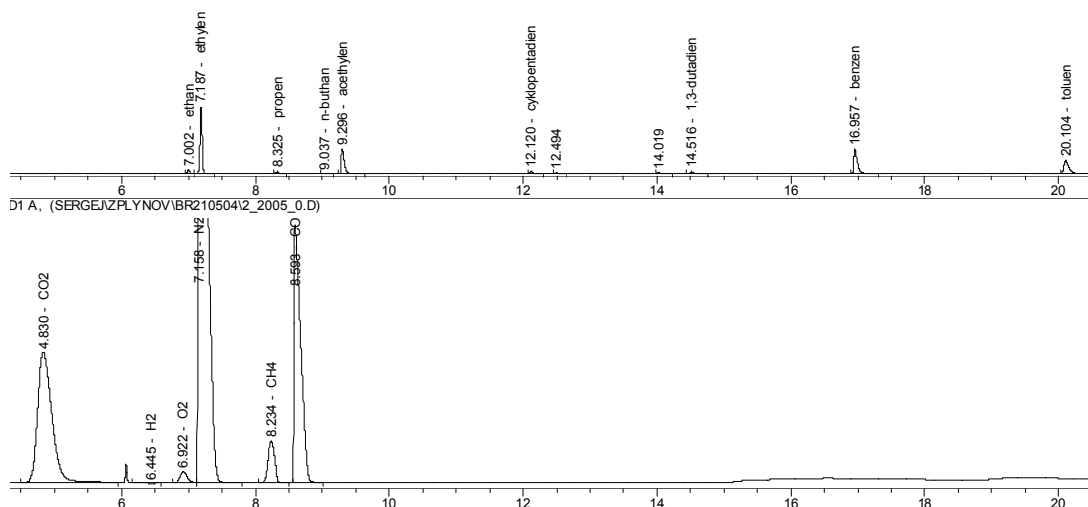
stanovení vodíku provedeno na náplňové koloně s molekulovým sítem (A5) na chromatografu Chrom 5 s TCD detektorem a dusíkem jako nosným plynem [124].



Obr.č. 67 Schéma GC HP 6890 použitého pro stanovení složení plynu ze zplyňování

Tab. 17 Charakteristika kolon chromatografu HP6890 [124]

Packed column	Náplňová kolona 3", HP Haysep Q 80/100 mesh, tmax 250 °C
Column 1	Kapilární kolona Supelco Al2O3 (KCl) 0,530 mm x 50m 4 µm tmax 200 °C
Column 2	Kapilární kolona HP Pora Plot Q 0,53 mm x30m 40 µm tmax 280 °C
Column 3	Kapilární kolona HP MolSieves 5A 0,53 mm x30m 50 µm tmax 280 °C



Obr.č. 68 Chromatografický záznam signálu s FID (uhlovodíky) a TCD (permanent. plyny)

12.6 Používané palivo

Při experimentech bylo jako paliva použito smrkové štěpky. Jedná se o ověřené palivo, které umožnilo bezproblémový provoz generátoru bez výrazných nároků na zásahy obsluhy.

Granulometrie štěrky je definována dle rozměrů šnekového dopravníku na 2–3 cm. Palivo bylo získáváno z kotelny Tepláren Brno v Bystřici, kam ji dodávají Lesy města Brna. Štěpka byla přesítována, větší kusy pak byly předrceny v drtiči zahradního odpadu, aby splňovaly požadavky granulometrie. Vlhkost štěrky byla, volným sušením v hale, upravována na cca 20–30 %. Hrubý a prvkový rozbor paliv a složení popelovin stanovovala akreditovaná zkušební laboratoř č. 1060 TÜV NORD Czech, s.r.o. Laboratoř energetické chemie, charakteristické teploty popelovin stanovovala jednak již zmiňovaná laboratoř TÜV NORD Czech, s.r.o., a dále pak Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s. v Mostě. Biochemický rozbor vzorků paliv provedlo pracoviště Katedry dřeva, celulózy a papíru, Fakulty chemicko-technologické, při Univerzitě v Pardubicích. Při odběrech vzorků paliv byly



Obr.č. 69 Typický vzorek používaného paliva

dodržovány zásady podle ČSN 44 1301 a ČSN 44 1304. Bylo provedeno více odběrů v různých místech skládky paliva.

Tab. 18 Hrubý rozbor a energetické hodnoty paliva

Hrubý rozbor [% hmot]:			
	r	d	daf
voda hrubá	2,46	-	-
voda zbytková	8,54	-	-
voda celková	11,00	-	-
popel	0,47	0,53	-
hořlavina	88,53	99,47	100
- prchavá	74,06	83,21	83,65
-neprchavá	14,47	16,26	16,35
Energetický obsah [kJ.kg ⁻¹]:			
Spalné teplo	17 893	20 105	20 212
Výhřevnost	16 426	18 760	18 860

Tab. 19 Prvkový rozbor použitého paliva [% hmot]:

		r	d	daf
Uhlík	C	44,56	50,07	50,34
Vodík	H	5,46	6,13	6,16
Kyslík	O	38,38	43,13	43,36
Dusík	N	0,11	0,12	0,12
Chlór	Cl	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fluór	F	ND	ND	ND
Brom	Br	ND	ND	ND
Obsah síry:				
prchavá	S _{SK}	< 0,01	< 0,01	< 0,01
v popelu	S _A	< 0,01	< 0,01	-
veškerá	S _i	0,01	0,01	-

Pozn.: r – vzorek v dodaném stavu, d – bezvodý vzorek, daf - hořlavina

Tab. 20 Biochemický rozbor [% hmot]:

Třísloviny	10,8 ± 0,1	Pryskyřičné látky	19,9 ± 1,0
Lignin	4,2 ± 0,6	Holocelulóza	44,4 ± 1,7
Pozn.: holocelulóza = celulóza + hemicelulóza			

Tab. 21 Chemický rozbor popele [%_{hmot}]:

P ₂ O ₅	3,53	CaO	43,50	MnO	3,78	Hg	ND
Al ₂ O ₃	2,66	K ₂ O	9,24	Cl	0,49	Cr	0,120
Na ₂ O	0,59	Fe ₂ O ₃	1,53	Pb	0,0023	Ni	0,780
SO ₃	2,15	MgO	6,68	Cd	0,0010	V	ND
SiO ₂	8,54	TiO ₂	0,18	Cu	0,038	Zn	0,140

Tab. 22 Charakteristické teploty popelovin

Teplota deformace	1044 °C
Teplota měknutí	1052 °C
Teplota tání	1257 °C
Teplota tečení	1264 °C

12.7 Používaný dolomit

Volba zrnitosti materiálu byla provedena na základě literární rešerše a výpočtů při návrhu filtru. Na základě doporučení pracovníků VŠCHT v Praze byl používán dolomit z lokality Horní Lánov, který se osvědčil při testech na ověřovacím i laboratorním zařízení. Pro srovnání byl také testován dolomit z dolu Velké Hydčice. Tento materiál však vykazoval špatné mechanické vlastnosti, po kalcinaci se značně drolil a rozpadal. Tím se jednak filtr ucpával, v důsledku čehož narůstala tlaková



Obr.č. 70 Typický vzorek používaného paliva

ztráta, jednak se ve vystupujícím plynu objevil velký podíl prachových částic dolomitu. Proto se od používání tohoto materiálu upustilo a byl výhradně používán dolomit z dolu Horní Lánov. Z experimentálních důvodů byla také testována frakce 4–8 mm. V ostatních případech se používala frakce 2–5 mm. Vyhodnocení výsledků všech tří testovaných materiálů bude uvedeno v dalších kapitolách.

Tab. 23 Chemické složení používaného dolomitu [%_{hmot}]

	Horní Lánov	Velké Hydčice
zrnitost	2–5 mm 4–8 mm	2,8–4 mm
Na ₂ O	0,00	0,55
K ₂ O	0,24	0,42
MgO	17,63	5,66
CaO	32,87	40,31
SiO ₂	2,44	10,79
Al ₂ O ₃	1,34	3,06
Fe ₂ O ₃	0,31	0,97
CO ₂	45,03	37,97
ostatní	0,14	0,45

Analýzu vzorků dolomitu provedlo pracoviště VŠCHT v Praze.

12.8 Stanovení skutečných vlastností použitého dolomitu

Vzhledem k faktu, že se dolomit vyskytuje v nejrůznějších formách, které se liší jednak svým složením (zejména poměrem Ca/Mg), nebo vlivem různé krystalické struktury, bylo třeba stanovit přesné hodnoty sypné hmotnosti kalcinovaného i nekalcinovaného dolomitu, mezerovitosti či kalcinačního tepla pro tento konkrétní typ dolomitu z Horního Lánova, frakce 2-5mm, který byl používán při všech experimentech s výjimkou dvou srovnávacích měření.

12.8.1 Stanovení sypné hmotnosti a mezerovitosti

Stanovení mezerovitosti – mezerovitost dolomitu byla stanovena tak, že do odměrného válce o obsahu 1 litr byl nasypán volně dolomit a jemně setřepán. Následně bylo do válce dolito určité množství vody. Množství vody, které bylo doplněno, odpovídá volnému prostoru mezi zrny dolomitu, tj. mezerovitosti vrstvy.

Při třech opakovaných měřeních bylo množství doplněné vody:

1.měření ...445ml, tj. 0,445 l $\varepsilon_1 = (0,445 / 1) = 0,445$

2.měření ...430ml, tj. 0,430 l $\varepsilon_2 = (0,430 / 1) = 0,430$

3.měření ...455ml, tj. 0,455 l $\varepsilon_3 = (0,455 / 1) = 0,455$

Výsledná mezerovitost byla stanovena zprůměrováním naměřených hodnot:

$$\varepsilon^s = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{3} = \frac{0,445 + 0,430 + 0,455}{3} = 0,443 \quad (12.30)$$

Tato hodnota zcela koresponduje s hodnotou vypočtenou v Kap.12.1.2.

Stanovení sypné hmotnosti kalcinovaného a nekalcinovaného dolomitu – byla stanovena opakovaným měření se vzorkem 50 ml dolomitu. Tento vzorek byl nejprve zvážen, následně během asi 45 minut ohřátý na 950 °C v elektrické peci a při této teplotě byl ponechán cca 5 hodin, aby vzorek kompletně zkalcinoval. Ilustrační foto vzorků před a po kalcinaci je na Obr.č. 71 a Obr.č. 72. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 24.



Obr.č. 71 Vzorek dolomitu před kalcinací



Obr.č. 72 Vzorek dolomitu po kalcinaci

Tab. 24 Výsledky měření ke stanovení sypné hmotnosti dolomitu

Vzorek	Objem	Hmotnost před kalcinací	Hmotnost po kalcinaci
-	ml	g	g
č. 1	50	70,93	39,62
č. 2	50	68,67	37,74
č. 3	50	69,96	38,81
průměr	50	69,85	38,72

Skutečná sypná hmotnost nekalcinovaného dolomitu:

$$\rho_{syp,n}^s = \frac{69,85}{50} * 1000 = 1397,1 \text{ g.l}^{-1}, \text{ resp. kg.m}^{-3} \quad (12.31)$$

Skutečná sypná hmotnost kalcinovaného dolomitu:

$$\rho_{syp,k}^s = \frac{38,72}{50} * 1000 = 774,5 \text{ g.l}^{-1}, \text{ resp. kg.m}^{-3} \quad (12.32)$$

Skutečná hustota nekalcinovan. dolomitu $\rho_{d,n}^s$ se stanoví ze vztahu pro mezerovitost (12.10):

$$\rho_{d,n}^s = \frac{\rho_{syp,n}^s}{1 - \varepsilon^s} = \frac{1397,1}{1 - 0,443} = 2508,2 \text{ kg.m}^{-3} \quad (12.33)$$

Tyto hodnoty odpovídají intervalu publikovaných hodnot.

12.8.2 Stanovení kalcinačního tepla pro použité druhy dolomitu

Při návrhu elektroohřevu nebylo známo přesné složení dolomitu, proto bylo pro výpočet kalcinačního tepla použito uvažováno s případem, jako by byl dolomit ze 100% složen pouze z CaCO_3 . Pro výpočet energetické bilance je nutné upřesnit hodnotu kalcinačního tepla. K tomu je nutné znát přesný podíl CaO a MgO v konkrétním vzorku dolomitu a kalcinační teplo CaO a MgO .

Kalcinační teplo 1kg CaO bylo stanoveno v Kap. 12.1.3: $q_{kal,kg}^{CaO} = 3178,57 \text{ kJ.kg}_{CaO}^{-1}$

Kalcinační teplo 1kg MgO se stanoví obdobným postupem. Kalcinační teplo 1 molu MgO je známé z [125] $q_{kal,mol}^{MgO} = 118 \text{ kJ/mol}_{MgO}$

Hmotnost 1 kmolu MgO : $M_{MgO} = 24 + 16 = 40 \text{ kg.kmol}^{-1}$

Kalcinační teplo vztažené na 1 kg MgO se stanoví dle rovnice:

$$q_{kal,kg}^{MgO} = \frac{q_{kal,mol}^{MgO}}{M_{MgO}} = \frac{118 \cdot 1000}{40} = 2950 \text{ kJ.kg}_{MgO}^{-1} \quad (12.34)$$

Kalcinační teplo dolomitu z lokality Horní Lánov:

Z Tab. 23 známe přesné složení dolomitu z lokality Horní Lánov. Pro stanovení kalcinačního tepla jsou důležité hodnoty hmotnostního podílu MgO a CaO , které jsou $w_{MgO}=0,1763$ a $w_{CaO}=0,3287$.

Teplo potřebné ke kalcinaci podílu daných složek v 1kg dolomitu:

$$\text{CaO: } q_a = w_{CaO} * q_{kal,kg}^{CaO} = 0,3287 * 3178,57 = 1044,8 \text{ kJ.kg}_{CaMg(CO_3)_2}^{-1} \quad (12.35)$$

$$\text{MgO: } q_b = w_{MgO} * q_{kal,kg}^{MgO} = 0,1763 * 2950,0 = 501,5 \text{ kJ.kg}_{CaMg(CO_3)_2}^{-1} \quad (12.36)$$

$$q_{kal,kg}^{H.L.} = q_a + q_b = 1047,75 + 501,5 = 1546,3 \text{ kJ.kg}_{CaMg(CO_3)_2}^{-1} \quad (12.37)$$

Stanovení tepla potřebného pro kalcinaci náplně filtru při použití dolomitu z lokality Horní Lánov:

$$Q_{KAL}^{H.L.} = m_{nap} * q_{kal,kg}^{H.L.} = \frac{161 * 1546,3}{1000} = 248,95 \text{ MJ} \quad (12.38)$$

Tato hodnota je nižší než kalcinační teplo stanovené při návrhu elektroohřevu v Kap.12.1.3, kde bylo spočteno $Q_{KAL} = 286,6 \text{ MJ}$. Je příznivé, že korigovaná a zpřesněná hodnota je nižší než hodnota původní. Rozdíl obou hodnot není nikterak výrazný a potvrdil, že zjednodušující předpoklady použité v Kap.12.1.3 byly zvoleny správně.

Kalcinační teplo dolomitu z lokality Velké Hydčice:

Z Tab. 23 známe přesné složení dolomitu z lokality Velké Hydčice. Pro stanovení kalcinačního tepla jsou důležité hodnoty hmotnostního podílu MgO a CaO, které jsou $w_{MgO}=0,0566$ a $w_{CaO}=0,4031$.

Teplo potřebné ke kalcinaci podílu daných složek v 1kg dolomitu:

$$\text{CaO: } q_c = w_{CaO} * q_{kal,kg}^{CaO} = 0,4031 * 3178,57 = 1281,3 \text{ kJ.kg}^{-1}_{CaMg(CO_3)_2} \quad (12.39)$$

$$\text{MgO: } q_d = w_{MgO} * q_{kal,kg}^{MgO} = 0,0566 * 2950,0 = 167,0 \text{ kJ.kg}^{-1}_{CaMg(CO_3)_2} \quad (12.40)$$

$$q_{kal,kg}^{V,H} = q_c + q_d = 1281,3 + 167,0 = 1448,3 \text{ kJ.kg}^{-1}_{CaMg(CO_3)_2} \quad (12.41)$$

Stanovení tepla potřebného pro kalcinaci náplně filtru při použití dolomitu z lokality Velké Hydčice:

$$Q_{KAL}^{V,H} = m_{nap} * q_{kal,kg}^{V,H} = \frac{161 * 1448,3}{1000} = 233,18 \text{ MJ} \quad (12.42)$$

Tato hodnota koresponduje s kalcinačním teplem náplně dolomitu z lokality Horní Lánov.

12.9 Výpočet skutečné tlakové ztráty filtru

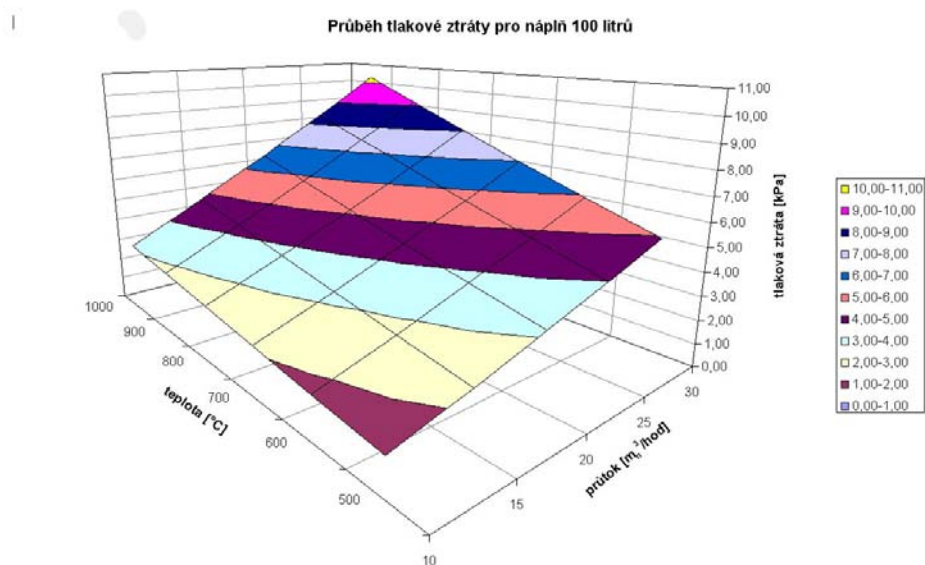
Při návrhu zařízení byla stanovena předpokládaná tlaková ztráta filtru. Při výpočtu se vycházelo z hodnot získaných z literární rešerše. Proto je vhodné zpřesnit tento výpočet na základě konkrétních reálných hodnot používaného dolomitu a rozměrů filtru. Byl použit stejný výpočtový postup jako v Kap. 12.1.2. Na rozdíl výpočtu v této kapitole byly upřesněny následující parametry výpočtu:

- průměr filtru $D_s = 0,264 \text{ m}$, (na základě skutečných hodnot)
- mezerovitost $\varepsilon = 0,443$, (na základě skutečných hodnot stanovených v Kap. 12.8.1)
- sféricita dolomitu $\psi_v = 0,48$, (na základě zpřesněných rešeršních hodnot [126])
- reálná průtočná výška (pro náplň 100 litrů \rightarrow výška $h_1 = 1,6 \text{ m}$, pro náplň 80 litrů \rightarrow výška $h_2 = 1,2 \text{ m}$, pro náplň 60 litrů \rightarrow výška $h_3 = 0,8 \text{ m}$)

Výpočtem v programu Excel bylo stanoveno pole tlakových ztrát pro různé parametry filtru při konstantních náplních 100, 80 a 60 litrů dolomitu.

Tab. 25 Tlaková ztráta pro náplň 100 litrů \rightarrow výška $h_1 = 1,6 \text{ m}$

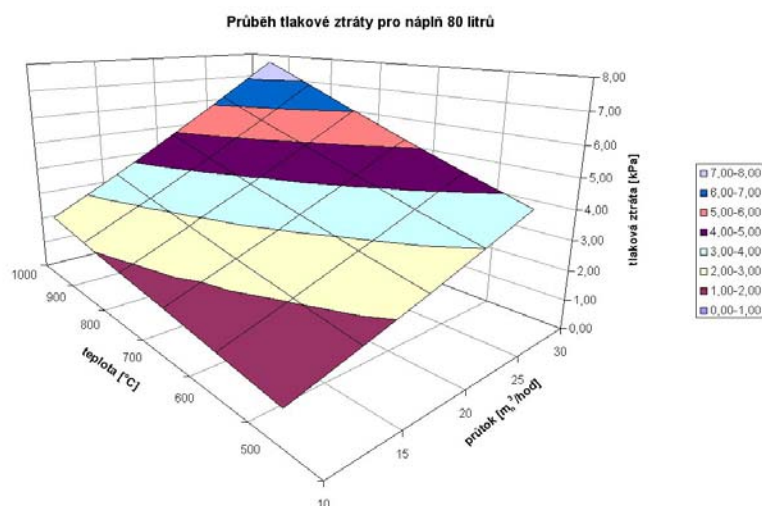
Průtok [$\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$]	10	15	20	25	30
Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	-	-	-	-	-
500	1,47	2,26	3,11	3,99	4,93
600	1,77	2,73	3,75	4,81	5,92
700	2,10	3,23	4,42	5,66	6,96
800	2,43	3,74	5,11	6,55	8,04
900	2,78	4,27	5,83	7,46	9,15
1000	3,13	4,81	6,56	8,38	10,28



Obr.č. 73 Závislost tlak. ztráty na průtoku a teplotě při náplni 100itrů → výška $h_2 = 1,6$ m

Tab. 26 Tlaková ztráta pro náplň 80 litrů → výška $h_2 = 1,2$ m

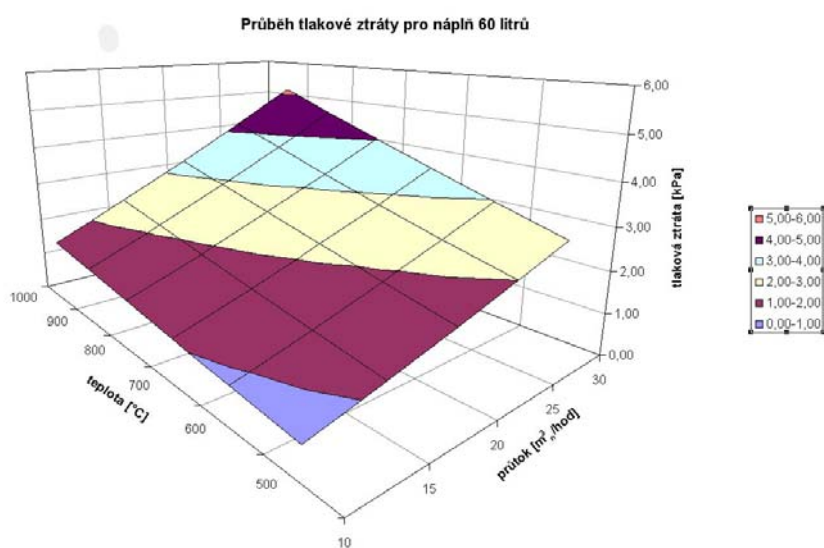
Průtok [$\text{m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$]	10	15	20	25	30
Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	-	-	-	-	-
500	1,10	1,70	2,33	3,00	3,70
600	1,33	2,05	2,81	3,61	4,44
700	1,57	2,42	3,31	4,25	5,22
800	1,82	2,81	3,83	4,91	6,03
900	2,08	3,20	4,37	5,59	6,86
1000	2,35	3,60	4,92	6,29	7,71



Obr.č. 74 Závislost tlak. ztráty na průtoku a teplotě při náplni 80 litrů → výška $h_2 = 1,2$ m

Tab. 27 Tlaková ztráta pro náplň 60 litrů → výška $h_3 = 0,8$ m

Průtok [$m_n^3 \cdot hod^{-1}$]	10	15	20	25	30
Teplota [$^{\circ}C$]	-	-	-	-	-
500	0,73	1,13	1,55	2,00	2,46
600	0,89	1,37	1,87	2,40	2,96
700	1,05	1,61	2,21	2,83	3,48
800	1,22	1,87	2,56	3,27	4,02
900	1,39	2,13	2,91	3,73	4,58
1000	1,57	2,40	3,28	4,19	5,14



Obr.č. 75 Závislost tlak. ztráty na průtoku a teplotě při náplni 60 litrů → výška $h_3 = 0,8$ m

13 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

V následující kapitole je provedeno vyhodnocení účinnosti odstranění dehtu z plynu a vliv dolomitu na složení plynu. Byla provedena sada měření, při kterých byla postupně měněna teplota a množství náplně ve filtru, průtok byl konstantní.

13.1 Podmínky experimentů

Během experimentů byl udržován konstantní průtok filtrem $25 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$. Hodnoty teploty dolomitového lože a množství náplně byly měněny. Bylo testováno celkem 15 kombinací 5 teplot a 3 různých množství dolomitu z dolu Horní Lánov o zrnitosti 2–5 mm. Filtr byl otápěn pomocí elektroohřevu, do filtru nebyl přiváděn žádný vzduch. Proměnné parametry byly nastavovány dle následujícího schématu:

- **Teplota lože** – byla nastavována pomocí regulace elektrotopidel. Postupně bylo testováno celkem 5 různých teplot, konkrétně 775 °C, 825 °C, 875 °C, 930 °C a 1000 °C. Teplota aktivního, dolomitického lože byla podle měření v ose filtru asi o 50 až 70 °C nižší, proto při vyhodnocování byly uvažované teploty dolomitu o tuto hodnotu sníženy – viz. Tab. 29.
- **Množství katalyzátoru** – během experimentů byla testována tři různá množství katalyzátoru, konkrétně byla používána náplň 60, 80 a 100 litrů. Jak již bylo uvedeno při popisu zařízení a metodiky provozu, plyn vstupující do HKF byl relativně studený, v důsledku čehož byla náplň ve spodní části značně ochlazována. Navíc v prostoru těsně nad roštem nemůže být filtr otápěn, aby nedocházelo k přehřátí roštu a jeho převodovky. Proto se v dolní části filtru vždy nacházelo cca 30–40 % dolomitu, který byl ochlazován na teploty 400–600 °C. Při této teplotě dolomit nemá žádné katalytické účinky na štěpení dehtu, proto není toto množství započítáno do objemu tzv. aktivní zóny – viz. Tab. 29. Na základě měření teplot v ose filtru bylo množství katalyzátoru, které se při dané, nastavené teplotě aktivně účastnilo štěpení dehtu, stanoveno na 28, 42 a 60 litrů.

13.2 Stanovení účinnosti odstranění dehtu

Metodika odběrů vzorků dehtu a jejich analýzy je popsána v Kap. 12.4. Pomocí chromatografických metod byly v odebraných vzorcích stanoveny látky druhé až páté třídy dehtu dle členění ECN – viz. Kap. 6.3. Jak je patrné z Obr.č. 10, dehet třídy 3 kondenzuje až při teplotách pod 0°C, při koncentraci nižší než $10 \text{ mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ dokonce při teplotách pod -50°C. Proto nejsou tyto látky nebezpečné při používání plynu ve spalovacím motoru. Z tohoto důvodu není třeba je odstraňovat a nejsou zahrnuty v následujících výsledcích. Složky dehtu ze skupin 2, 4, a 5, které byly ve vzorcích analyzovány, jsou uvedeny v následující Tab. 28.

Tab. 28 Složky dehtu analyzované v odebraných vzorcích dle tříd ECN

Třída 2	fenol, metylfenol, dibenzofurany (benzofuran, dibenzofurany, methylbenzofurany, naftobenzofurany), suma kyslíkatých a dusíkatých dehtů
Třída 4	inden, indan, metylnaftaleny, alkylnaftaleny, bifenyly, acenaftylen, acenaftalen, fluoren, fenantren, antracen, PAH o M/Z=165,166, metylfenatreny+4H-Cyclopenta[def]fenantren, fenylnaftaleny, fluoranten, fenantrylen
Třída 5	pyren, aceantrylen, benzfluoreny, metylfluoranten+metylpyren, PAH o 4 kruzích (m/z=226,228; benz[c]fenantren, benzo[ghi]fluoranten,3,4-Dihydrocyclopenta(cd)pyren (acepyren),cyclopenta[cd]pyren,benzo[a]antracen,chrysen,naftacen), PAH o 5 kruzích (m/z=252, benzo[j]fluoranten,benzo[k]fluoranten,benzo[e]pyren,benzo[a]pyren,perylene), PAH o 6 kruzích (m/z=276, indeno[1,2,3-cd]pyren, dibenzo[a,h]antracen, benzo[ghi]perylene, Dibenzo[def,mno]chrysen a jiné PAH O m/r=278,302), ostatní dehet

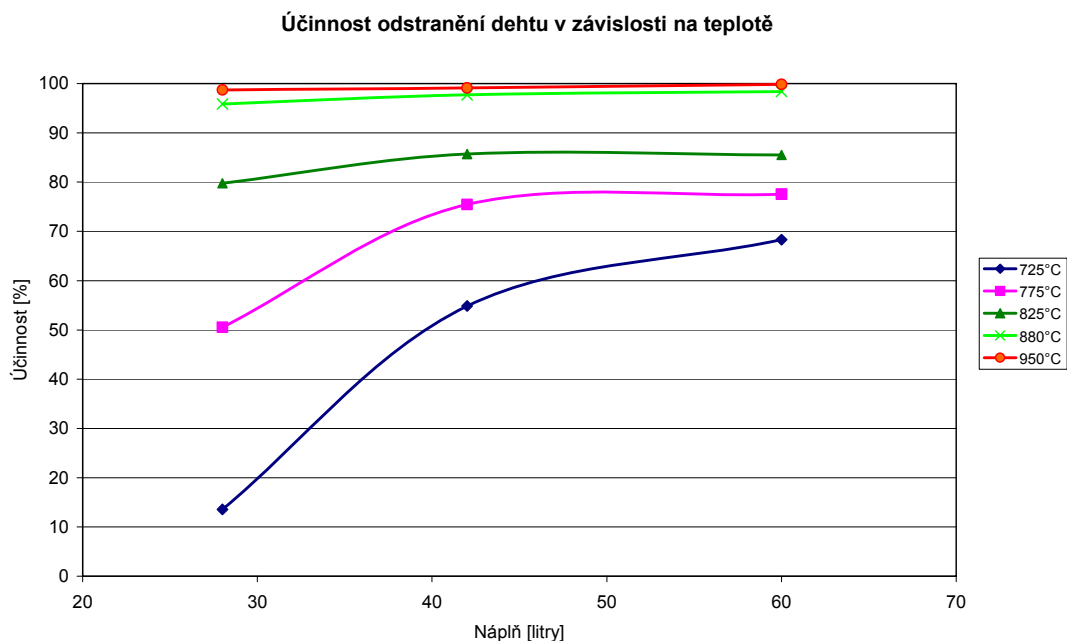
13.2.1 Celková účinnost odstranění dehtu z plynu

V následující tabulce je uveden přehled dosažených výsledků pro 15 základních, testovaných nastavení filtru. Pro každé nastavení byly provedeny dva až tři odběry dehtu, uváděné hodnoty jsou z nich stanovené průměry. Pro konkrétní parametry provozu (teplota regulace topidel, teplota aktivní zóny, množství dolomitu celkové i „aktivní“) jsou zde uvedeny hodnoty dehtu před i za HKF a účinnost odstranění dehtu. Pro každé nastavení byla spočtena také doba zdržení plynu v aktivní zóně jako podíl výšky aktivní zóny a mimovrstvové rychlosti, která byla stanovena dle vzorce (12.6) (viz. Kap.12.1.2). Každé nastavení filtru je označeno písmeny A až N kvůli jejich vizualizaci pomocí grafů na Obr.č. 76 až Obr.č. 81.

Tab. 29 Přehled dosažených výsledků pro 15 základních testovaných nastavení HKF

Teplota topidel	Teplota lože	Objem náplně	Objem aktivní zóny	Dehet před HKF	Dehet za HKF	Účinnost odstranění	Doba zdržení	
[°C]	[°C]	[litry]	[litry]	[mg.m ⁻³]	[mg.m ⁻³]	[%]	[sec ⁻¹]	
775	725	100	60	985,15	312,00	68,33	2,34	A
		80	42	647,00	292,00	54,87	1,64	B
		60	28	973,50	841,50	13,56	1,09	C
825	775	100	60	1083,00	243,00	77,56	2,23	D
		80	42	1315,00	322,50	75,48	1,26	E
		60	28	946,00	468,00	50,53	1,04	F
875	825	100	60	832,50	120,50	85,53	2,12	G
		80	42	1104,00	158,00	85,69	1,49	H
		60	28	928,00	188,00	79,74	0,99	CH
930	880	100	60	1623,00	26,00	98,40	2,02	I
		80	42	2025,00	46,00	97,73	1,42	J
		60	28	1957,00	81,00	95,86	0,94	K
1000	920	100	60	2487,00	3,30	99,87	1,94	L
		80	42	1687,00	15,00	99,11	1,36	M
		60	28	1733,00	22,00	98,73	0,90	N

Pozn. Použitý materiál: dolomit z lokality Horní Lánov, zrnitost 2–5 mm



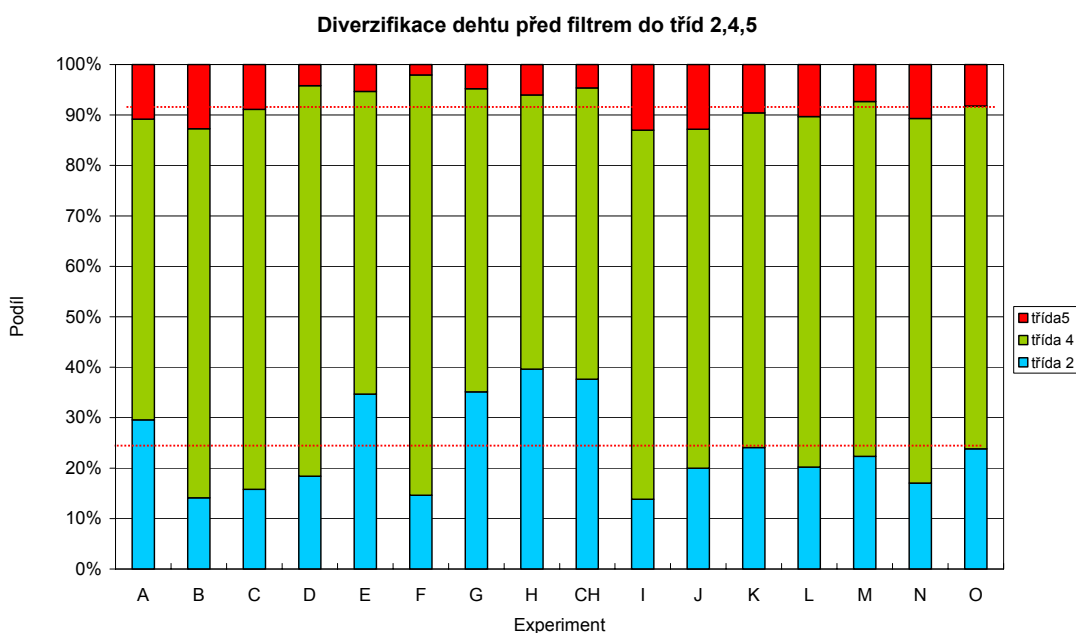
Obr.č. 76 Závislost účinnosti odstranění dehtu na teplotě a množství použitého dolomitu

Z výsledků uvedených v Tab. 29 a na Obr.č. 76 je patrná zcela zřejmá závislost odstranění dehtu na teplotě. S klesající teplotou je také podstatně markantnější vliv množství dolomitu. U dvou nejvyšších teplot se vliv množství katalyzátoru prakticky neprojevil. U teplot aktivní zóny 880 °C a 920 °C splňují výsledné hodnoty obsahu dehtu v plynu požadavky pro využívání plynu ve spalovacím motoru. U teploty 920 °C je plyn prakticky zbaven veškerých kondenzujících složek dehtu tříd 2, 4 a 5.

13.2.2 Účinnost odstranění jednotlivých složek dehtu dle tříd ECN

V Tab. 28 jsou uvedeny složky dehtu, analyzované v odebraných vzorcích, a jejich členění do skupin dle ECN. Je proto vhodné a zajímavé vyhodnotit účinnost odstranění jednotlivých skupin dehtu z plynu.

Na následujícím grafu na Obr.č. 77 je pro ilustraci uvedeno procentuelní zastoupení sledovaných tříd dehtu v surovém plynu před HKF. Je patrné, že zcela převažují dehty z třídy 4.

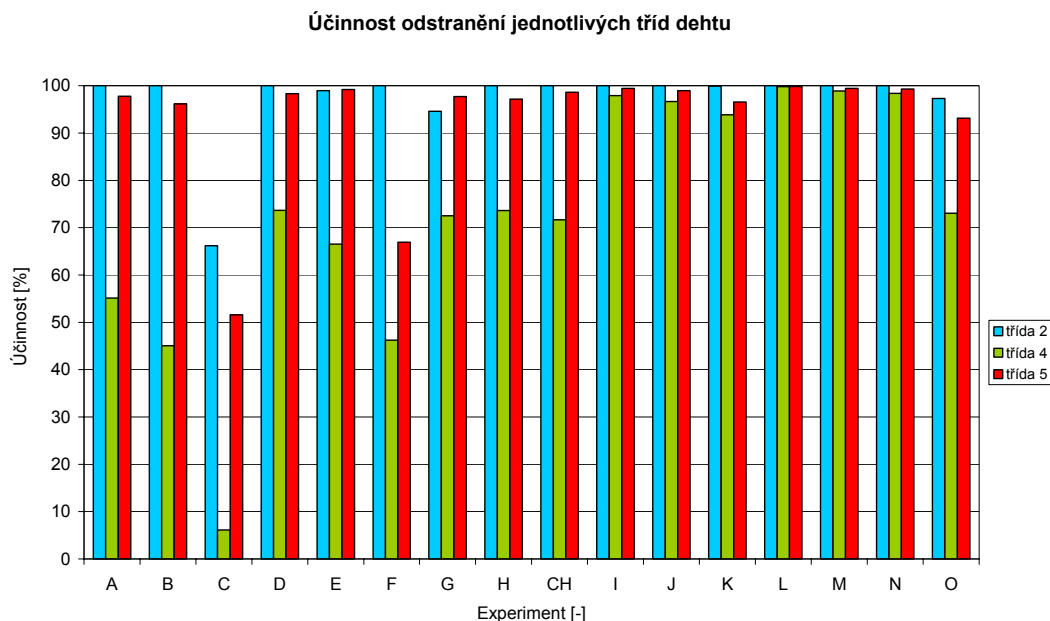


Obr.č. 77 Procentuelní zastoupení sledovaných tříd dehtu v surovém plynu před HKF

Pozn. Červené čáry zobrazují průměrné hodnoty

Tab. 30 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle členění ECN

Teplota lože	725 °C			775 °C			825 °C		
Náplň [litry]	60	42	28	60	42	28	60	42	28
Označení	A	B	C	D	E	F	G	H	CH
Třída 2	100,00	100,00	66,19	100,00	98,96	100,00	94,60	100,00	100,00
Třída 4	55,13	45,07	6,12	73,67	66,53	46,22	72,51	73,60	71,66
Třída 5	97,77	96,18	51,59	98,30	99,20	66,93	97,70	97,17	98,63
Teplota lože	880 °C			920 °C			průměrná hodnota		
Náplň [litry]	60	42	28	60	42	28			
Označení	I	J	K	L	M	N	O		
Třída 2	99,99	99,99	99,90	100,00	100,00	100,00	97,30		
Třída 4	97,91	96,66	93,85	99,82	98,91	98,36	73,07		
Třída 5	99,44	98,95	96,57	99,86	99,44	99,31	93,14		



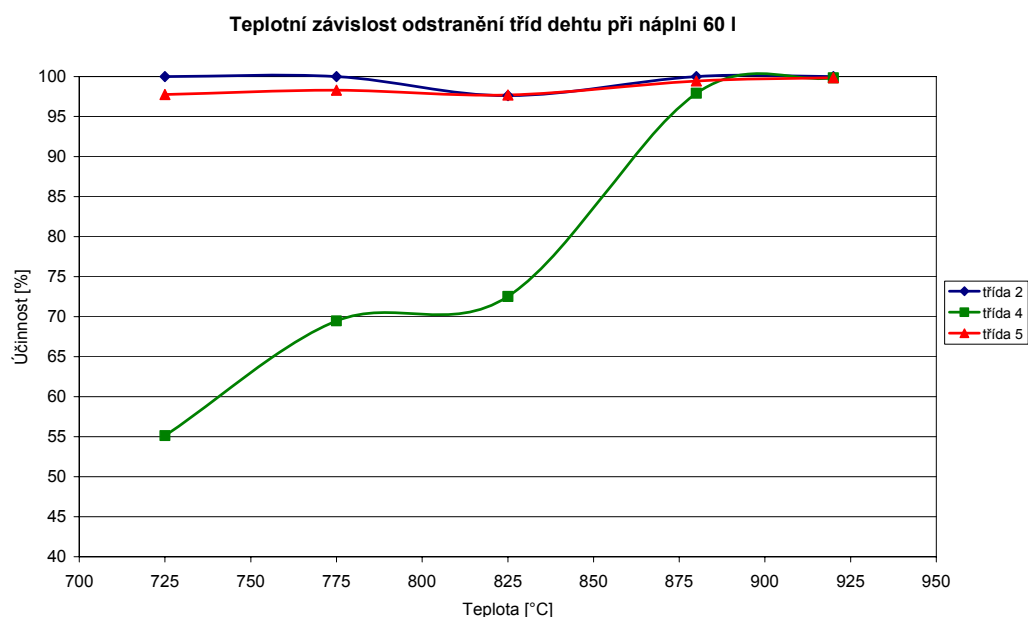
Obr.č. 78 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle členění ECN

Z výsledků prezentovaných v Tab. 30 a na Obr.č. 78 až Obr.č. 81 je patrné že, dehty třídy 2 a 5 lze odstranit prakticky kompletně téměř v celém rozsahu sledovaných provozních parametrů. Při podrobnější analýze lze konstatovat, že:

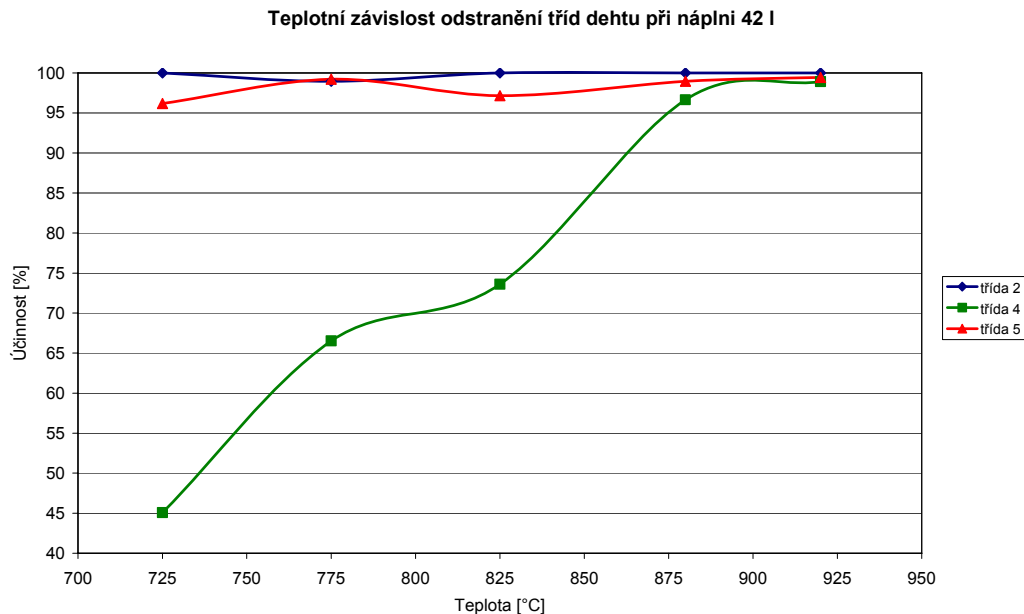
- při náplni 60 a 42 litrů není odstranění dehtů třídy 2 a 5 ve sledovaném intervalu závislé na teplotě;
- při náplni 28 litrů klesá účinnost odstranění dehtů třídy 2 a 5 při poklesu teplot pod 825°C

Dehty třídy 4 jsou již podstatně hůře odstranitelné, což je negativní zjištění vzhledem k jejich velkému podílu na celkovém složení dehtu. Navíc účinnost jejich odstranění je podstatně více závislá na teplotě a množství dolomitu, jak je patrné z grafů na Obr.č. 79 až Obr.č. 81.

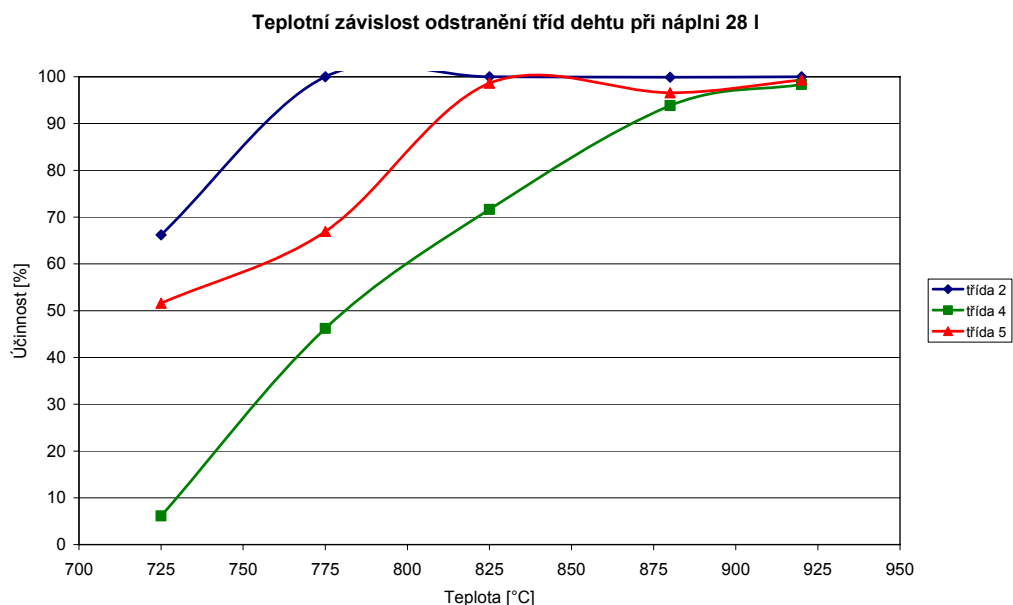
Tyto dosažené výsledky korespondují s předpoklady získanými na základě literární rešerše.



Obr.č. 79 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle ECN pro aktivní zónu 60 litrů



Obr.č. 80 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle ECN pro aktivní zónu 42 litrů



Obr.č. 81 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle ECN pro aktivní zónu 28 litrů

13.2.3 Porovnání účinnosti odstranění dehtu při užití různých materiálů

Pro srovnání byla provedena také měření s odlišnými druhy dolomitu, které se lišily jak zrnitostí, tak i místem původu. Byly provedeny experimenty při nastavení topidel na 1000 °C, čemuž odpovídá teplota aktivní zóny 920 °C, a to při dvou náplních. Konkrétně byly testovány následující materiály a dosažené výsledky jsou uvedeny v Tab. 31 a na Obr.č. 82:

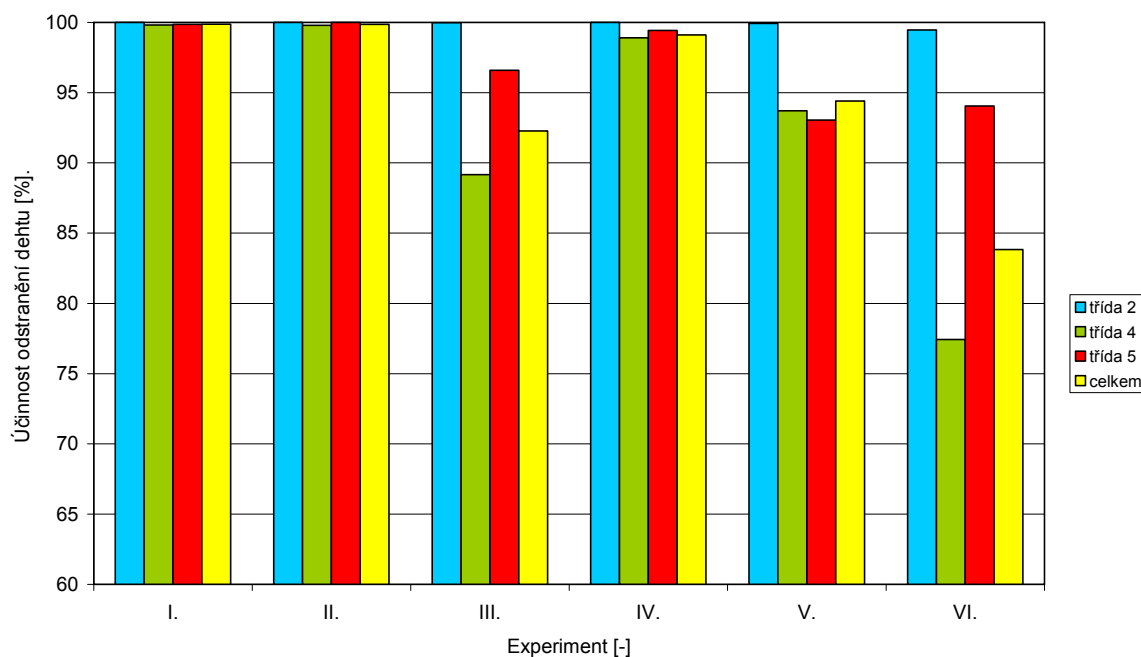
- ve sloupci I. a IV. jsou pro srovnání data (již uvedená v Tab. 29) získaná při použití materiálu z lokality Horní Lánov, zrnitost 2–5 mm
- ve sloupci II. a V. jsou uvedená data získaná při použití materiálu z lokality Velké Hydčice, zrnitost 2,8–4 mm
- ve sloupci III. a VI. jsou uvedená data získaná při použití materiálu z lokality Horní Lánov, zrnitost 4–8 mm

Podrobnější popis je jednotlivých materiálů je uveden v Kap.12.7.

Tab. 31 Porovnání účinnosti štěpení dehtu při použití různých materiálů

Materiál		Horní Lánov 2-5 mm	Velké Hydčice 2,8-4 mm	Horní Lánov 4-8 mm	Horní Lánov 2-5 mm	Velké Hydčice 2,8-4 mm	Horní Lánov 4-8 mm
Teplota	[°C]	920	920	920	920	920	920
Objem aktivní zóny	[litry]	60	60	60	42	42	42
Označení		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Účinnost odstranění dehtu třídy 2	[%]	100,00	100,00	99,97	100,00	99,93	99,46
Účinnost odstranění dehtu třídy 4	[%]	99,82	99,79	89,17	98,91	93,71	77,43
Účinnost odstranění dehtu třídy 5	[%]	99,86	100,00	96,59	99,44	93,05	94,05
Celková účinnost odstranění dehtu	[%]	99,87	99,86	92,28	99,11	94,41	83,83
Dehet před HKF	[mg.m ⁻³]	2487	2308,03	3759,36	1687	2870,34	3523,74
Dehet za HKF	[mg.m ⁻³]	3,3	3,24	290,40	15	160,42	569,66

Porovnání odstranění dehtu při užití tří různých materiálů



Obr.č. 82 Porovnání účinnosti štěpení dehtu při použití různých materiálů

Dolomit z lokality Horní Lánov o větší zrnitosti vykazoval podstatně horší výsledky při odstraňování dehtu. Tento logický a očekávaný výsledek je dán zejména podstatně menším měrným povrchem částic. Tyto výsledky potvrdily správnost úvah při volbě zrnitosti materiálu během návrhu zařízení.

Dolomit z lokality Velké Hydčice vykazoval z počátku obdobnou účinnost jako materiál z Lánova, měl však podstatně horší mechanické vlastnosti. Velmi rychle se drolil a rozpadal, což mělo za následek ucpávání filtru a tvorbu falešných proudů. V důsledku toho se účinnost zařízení rychle zhoršovala. Tento materiál je pro používání v katalytickém filtru zcela nevhodný.

13.3 Složení plynu

V této kapitole je uvedeno složení plynu před a za HKF pro 15 základních sledovaných nastavení. Na rozdíl od odběrů dehtu jsou odběry vzorků plynu krátkodobé, takže se zde v daleko větší míře projevují nestability v provozu zplyňovače. Zde uváděné hodnoty jsou průměry ze tří až čtyř odběrů.

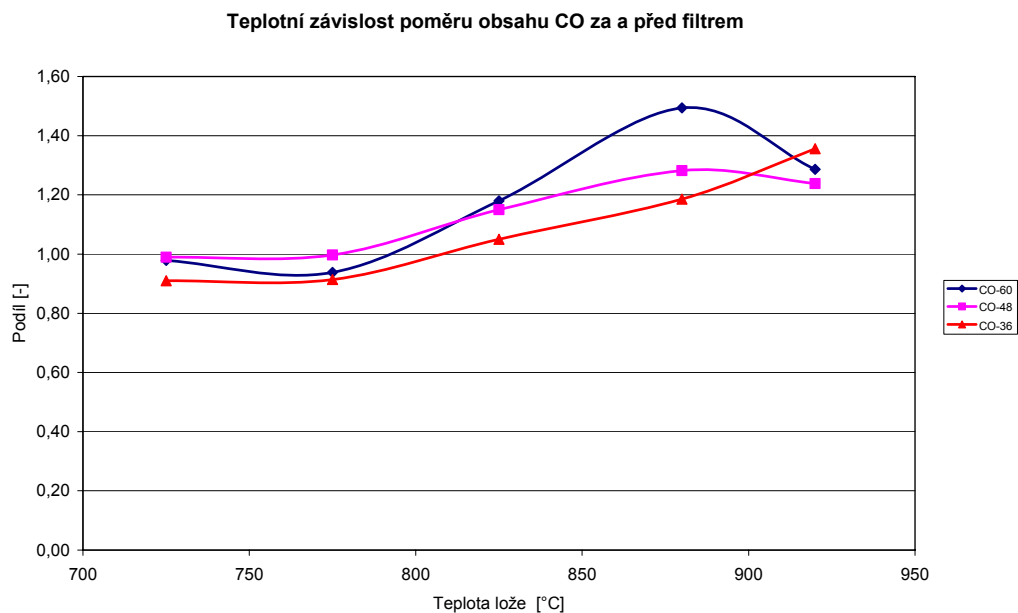
Tab. 32 Složení plynu před a za HKF [%_{obj.}]

Teplota lože	Náplň	60			48			36		
		před	za	podíl	před	za	podíl	před	za	podíl
725	O ₂	0,10	0,14	1,31	0,10	0,11	1,08	0,10	0,10	1,00
	CO ₂	15,54	16,30	1,05	15,49	15,32	0,99	15,19	16,58	1,09
	H ₂	14,25	14,59	1,02	15,93	16,22	1,02	17,10	15,98	0,93
	CO ₂	15,00	14,68	0,98	14,90	14,74	0,99	16,13	14,68	0,91
	CH ₄	2,04	2,12	1,04	1,95	2,04	1,05	2,34	2,09	0,89
	N ₂	51,73	51,00	0,99	50,33	50,42	1,00	47,64	49,40	1,04
	C _x H _y	0,83	0,71	0,85	0,81	0,68	0,84	1,03	0,69	0,67
	Q _r ¹	5,16	5,10	0,99	5,31	5,24	0,99	5,95	5,25	0,88
775	O ₂	0,11	0,11	1,04	0,10	0,10	1,03	0,12	0,11	0,92
	CO ₂	15,98	17,28	1,08	16,60	17,28	1,04	17,02	15,21	0,89
	H ₂	13,79	13,60	0,99	12,75	15,33	1,20	10,67	13,29	1,24
	CO ₂	12,44	11,67	0,94	12,14	12,10	1,00	13,01	11,89	0,91
	CH ₄	1,60	1,50	0,94	2,34	2,50	1,07	2,19	1,92	0,88
	N ₂	55,18	55,17	1,00	54,59	51,69	0,95	55,41	56,55	1,02
	C _x H _y	0,37	0,12	0,33	0,93	0,49	0,53	0,82	0,46	0,56
	Q _r ¹	4,25	3,91	0,92	4,81	4,87	1,01	4,39	4,31	0,98
825	O ₂	0,27	0,31	1,15	0,23	0,22	0,96	0,27	0,25	0,93
	CO ₂	17,52	19,45	1,11	17,88	18,95	1,06	16,84	15,32	0,91
	H ₂	12,24	14,57	1,19	12,91	14,72	1,14	11,68	13,31	1,14
	CO ₂	17,90	21,12	1,18	14,11	16,23	1,15	13,87	14,56	1,05
	CH ₄	2,95	1,65	0,56	0,38	0,37	0,98	2,07	2,03	0,98
	N ₂	48,12	42,86	0,89	53,42	49,12	0,92	53,68	53,88	1,00
	C _x H _y	1,00	0,11	0,11	1,06	0,35	0,33	1,59	0,65	0,41
	Q _r ¹	5,21	5,16	0,99	5,08	5,03	0,99	4,68	4,12	0,88
880	O ₂	0,21	0,16	0,76	0,21	0,20	0,95	0,73	0,43	0,59
	CO ₂	16,07	19,55	1,22	16,21	17,87	1,10	13,72	10,62	0,77
	H ₂	10,45	13,49	1,29	10,45	14,64	1,40	9,73	12,26	1,26
	CO ₂	17,40	25,99	1,49	17,20	22,05	1,28	20,04	23,77	1,19
	CH ₄	3,81	1,00	0,26	3,88	2,69	0,69	4,54	3,74	0,82
	N ₂	49,98	39,88	0,80	49,92	42,03	0,84	49,01	48,23	0,98
	C _x H _y	2,07	0,03	0,02	2,16	0,53	0,24	2,58	0,89	0,34
	Q _r ¹	5,87	5,97	1,02	6,32	6,31	1,00	5,32	4,65	0,87
920	O ₂	0,11	0,12	1,09	0,14	0,12	0,86	0,25	0,19	0,76
	CO ₂	16,37	17,42	1,06	16,16	21,86	1,35	16,48	19,25	1,17
	H ₂	12,66	19,49	1,54	11,94	14,13	1,18	13,81	15,01	1,09
	CO ₂	16,25	20,91	1,29	16,70	20,69	1,24	15,17	20,57	1,36
	CH ₄	2,99	1,94	0,65	3,05	2,11	0,69	2,33	1,05	0,45
	N ₂	49,94	41,26	0,83	50,49	40,80	0,81	51,25	44,11	0,86
	C _x H _y	1,68	0,01	0,01	1,57	0,15	0,10	0,96	0,02	0,02
	Q _r ¹	6,28	5,99	0,95	6,14	5,46	0,89	5,37	4,95	0,92

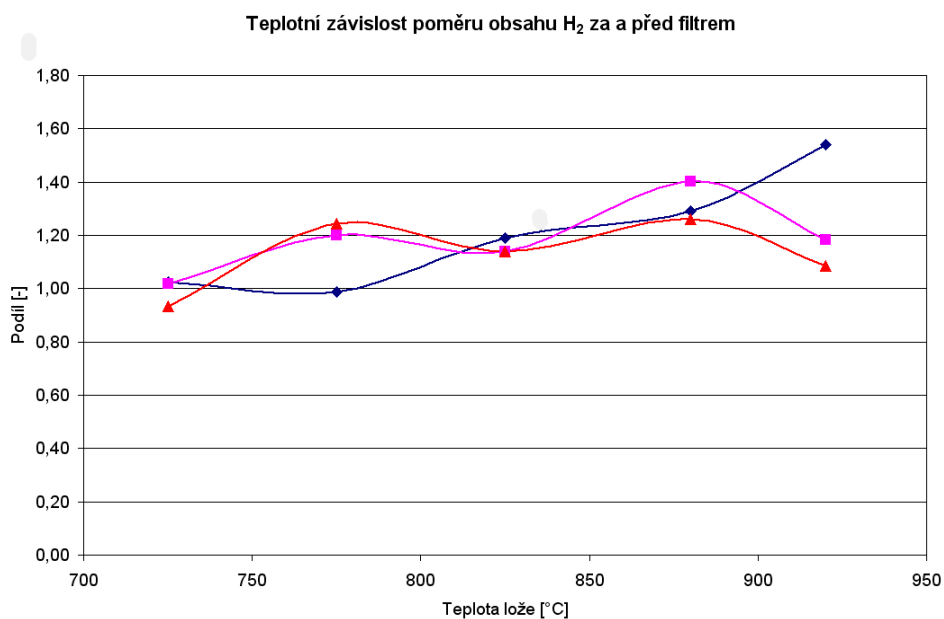
Složení plynu je také jedna z důležitých veličin, kde je možné sledovat správný průběh katalytických reakcí. Ty se projevují poklesem podílu uhlovodíků a nárůstem podílu CO a H₂. Nárůst CO₂ je důsledkem kalcinace dolomitu a zvětšuje se s rostoucí teplotou lože. Průběh nárůstu CO₂ potvrzuje domněnky, že u dvou nejnižších teplot neprobíhá kompletní kalcinace. Následující grafy přehledně znázorňují právě změnu obsahu nejdůležitějších složek za a před HKF dle vztahu:

$$\text{podíl} = \frac{\text{obsah dané složky za HKF}}{\text{obsah dané složky před HKF}} [-] \quad (13.1)$$

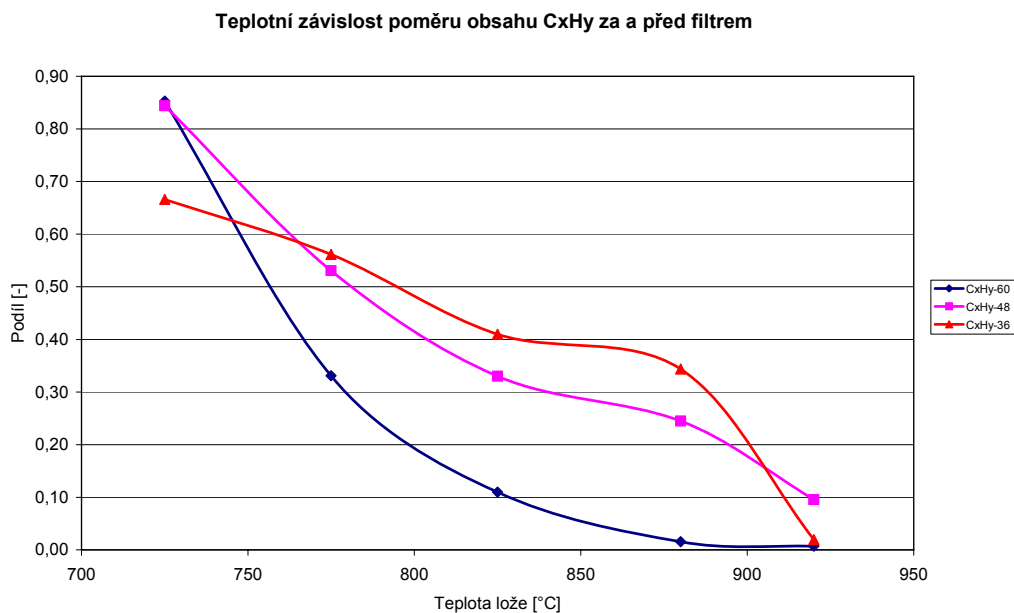
Jednotlivé křivky znázorňují množství náplně.



Obr.č. 83 Teplotní závislost poměru obsahu CO za a před HKF



Obr.č. 84 Teplotní závislost poměru obsahu H₂ za a před HKF



Obr.č. 85 Teplotní závislost poměru obsahu CxHy za a před HKF

Také tyto závislosti zobrazené na Obr.č. 83 až Obr.č. 85 potvrzují závěry, že účinnost katalytického účinku na plyn, produkovaný zplyňováním biomasy, je výrazně závislý na teplotě. Minimální provozní teplota je pak nad hranicí 850 °C..

13.4 Obsah a odstraňování prachu

Jednou ze sledovaných veličin je také obsah prachu v plynu. Vzhledem k povaze zařízení bylo velmi složité provádět korektní měření obsahu v prachu plynu. K měření tuhých látek byla použita gravimetrická aparatura s otápenou, isokinetickou sondou. Dodržení isokinetického odběru bylo ale velmi problematické. Pro je třeba naměřené hodnoty brát spíše jako orientační. Odběry a analýzy vzorků provádělo pracoviště VŠCHT v Praze.

Hlavní výsledky funkčnosti vysokoteplotního filtru při odstraňování tuhých látek jsou uvedeny v Tab. 33. Jedná se o průměrné hodnoty z pěti experimentů. Délka jednoho experimentu byla 10 až 12 hodin, kromě nutného předehřevu filtru.

Tab. 33 Koncentrace tuhých látek před a za vysokoteplotním filtrem

Číslo experimentu	1		2		3		4		5	
Koncentrace [mg.m _n ⁻³]	P	Z	P	Z	P	Z	P	Z	P	Z
tuhé látky	3437	51	1126	37	3241	8	3913	86	1723	86

Legenda: P – před filtrem, Z – za filtrem

Důležitým poznatkem je fakt, že prach zachycený za HKF obsahoval více než 90% podíl dolomitického otěru. Jednalo se o suchý, nelepivý prach, který lze z plynu, zbaveného dehtu, snadno odstranit běžnými postupy.

13.5 Odstraňování sloučenin síry a chlóru

Odstraňování sloučenin síry a chlóru je třeba zejména z hlediska jejich možného korozivního působení na následující zařízení. Odběr vzorků, z poloprovozního zařízení na generátoru Biofluid 100, a jejich analýza, kvůli obsahu organických látek, byla značně komplikovaná, dá se říci téměř nemožná. Hrozilo také nebezpečí vzniku polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a polychlorovaných bifenyků. Navíc při zplyňování biomasy byly koncentrace HCl a H₂S v nevyčištěném plynu pod hranicí detekce použitelné, analytické metody. Proto byly experimenty prováděny na modelovém, synteticky připravovaném plynu na laboratorním zařízení na VŠCHT Praha.

Experimenty byly prováděny s obsahem H₂S na vstupu do generátoru 850 mg.m_n⁻³, což je hodnota podstatně převyšující obsah H₂S v energoplynu. Obsah H₂S ve vystupujícím plynu závisel na obsahu vodní páry a pohyboval se od 160 do 380 mg.m_n⁻³. Ani při vyšší hodnotě 380 mg.m_n⁻³ H₂S nepřesáhla po spálení koncentrace SO₂ povolený emisní limit 2 500 mg.m_n⁻³ a neohrožovala další zařízení z hlediska koroze.

Obsah HCl v plynu ze zplyňování biomasy závisí na obsahu chlóru v palivu, nepřesahuje však 100 ppm. To je hluboko pod rovnovážnou koncentrací, která při teplotách nad 900 °C dosahuje v závislosti na obsahu vodní páry hodnot 2 000–9 000 mg.m_n⁻³. Nižších hodnot ~1 mg.m_n⁻³ dosahuje rovnovážná koncentrace až při teplotách pod 400 °C. Tato hodnota 100 ppm je tak nízká, že nemůže další zařízení korozivně ohrozit.

14 ZÁKLADNÍ ENERGETICKÝ POPIS FILTRU

Je velmi obtížné teoreticky popsat ohřev náplně a tepelné toky, jak při pouhém ohřevu náplně, ale zejména během provozu. Pokud vezmeme v úvahu pouze ohřev náplně bez proudícího plynu a štěpných reakcí, ohřev závisí na následujících faktorech:

- Součinitel vedení tepla λ – součinitel vedení tepla pro dolomit je znám pouze pro monolit, nikoliv pro vrstvu zrnitého materiálu, dále je závislý na teplotě.
- Teplotní průřez filtru je logaritmický a závislý na čase, přímo ovlivňuje hodnotu λ .
- Teplotní rozdíl mezi teplotami na stěně a v ose je závislý na čase.
- Do bilance vstupuje také vliv kalcinace, která je endotermická a je závislá na teplotě a podílu CO_2 .

I kdybychom zanedbali vliv horní a spodní podstavy, kde jsou větší tepelné ztráty, není tato úloha numericky řešitelná bez výrazných zanedbání důležitých faktorů.

Proto je energetický popis filtru proveden na základě naměřených hodnot. Energetická bilance je provedena pro tři provozní stavy:

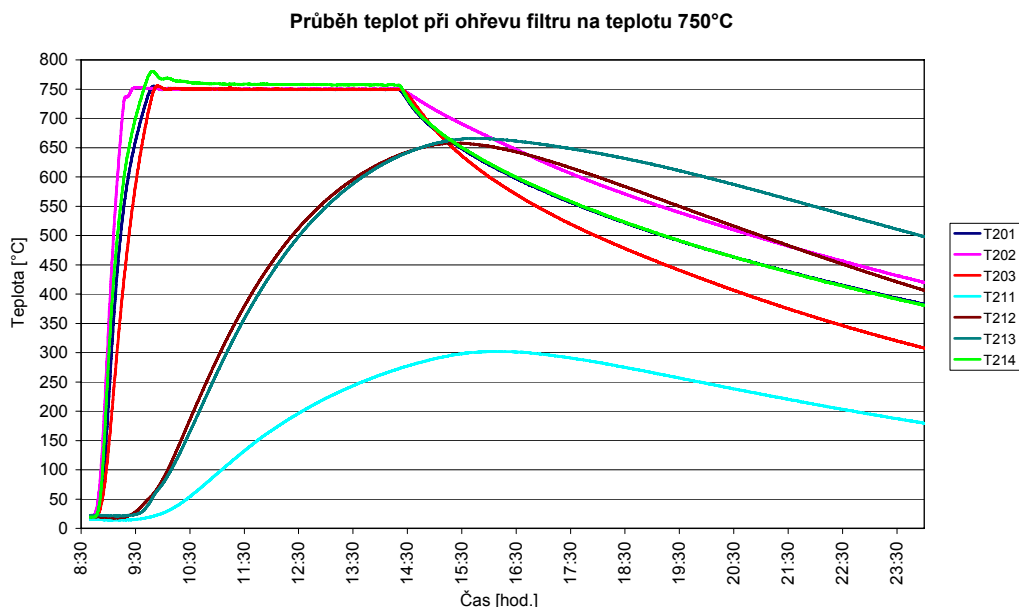
- ohřev dolomitu
- provozní podmínky s otápěním pomocí elektrotopidel
- provozní podmínky s otápěním pomocí spoluspalování plynu

14.1 Přehřev dolomitu

Sledování energetických toků při ohřevu 100 litrů dolomitu je provedeno pro dvě teploty nastavení elektroohřevu:

- pro teplotu 750 °C, kdy probíhá pouze částečná kalcinace náplně
- pro teplotu 1000 °C, kdy probíhá kompletní kalcinace náplně

14.1.1 Přehřev na 750 °C

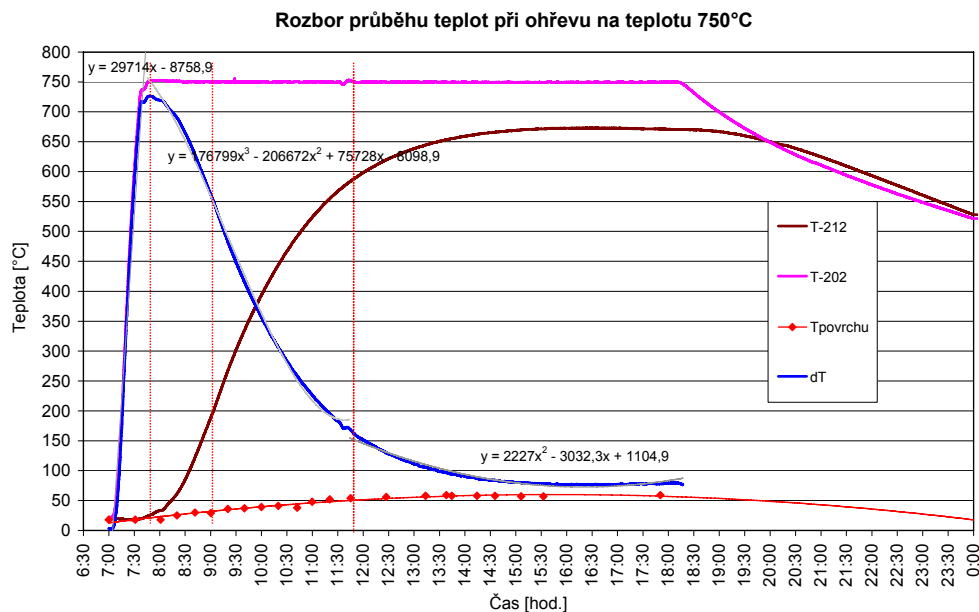


Obr.č. 86 Průběh ohřevu dolomitu při nastavené teplotě 750 °C

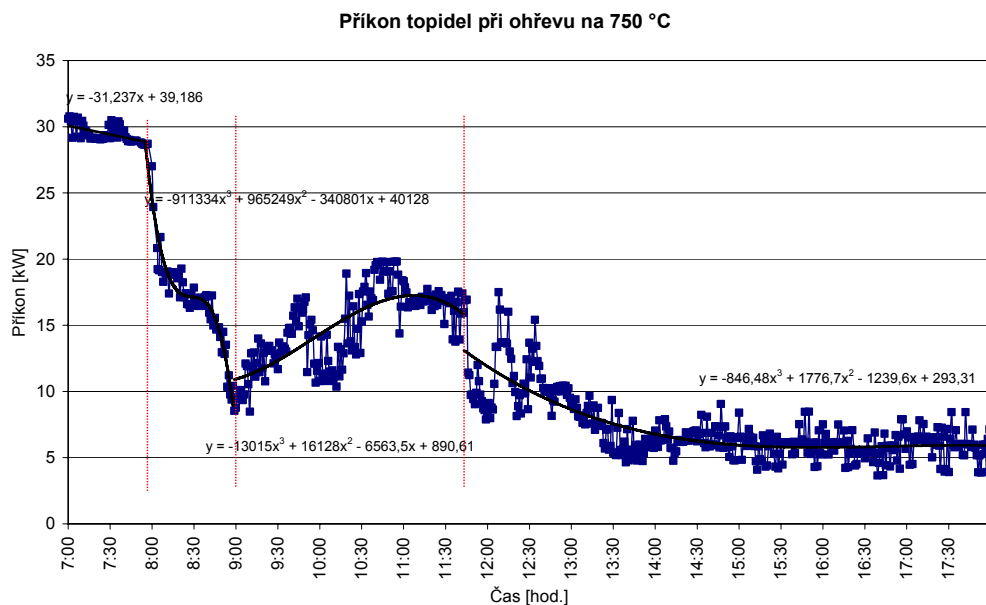
Při této teplotě ještě není podstatný vliv kalcinace, která probíhá pouze částečně. Na Obr.č. 86 je vidět průběh ohřevu dolomitu, dobře patrný je pomalý ohřev ve spodní části.

Na následujícím Obr.č. 87 je detailně rozebrán ohřev dolomitu ve střední části reaktoru, který není ovlivněn ztrátami horní a dolní podstavou, a tomu odpovídající průběh příkonu elektrotopidel – Obr.č. 88. Na Obr.č. 87 je znázorněna teplota stěny (T 202 – modrá), teplota v ose filtru (T 212 – zelená) a jejich rozdíl (dT – fialová). Červeně je znázorněna teplota povrchu filtru. Celý průběh ohřevu je rozdělen do čtyř částí, které znázorňují základní fáze ohřevu, a v grafech jsou odděleny svislými čarami:

- V první fázi topí všechna tři topidla na plný výkon, nahřívají se stěny na požadovanou teplotu.



Obr.č. 87 Detailní popis průběhu ohřevu dolomitu



Obr.č. 88 Výkon topidel při ohřevu na 750 °C

- Ve druhé fázi dochází k postupnému přechodu jednotlivých topidel do „udržovacího režimu“. Tzn, že jednotlivá topidla spínají pouze na krátké intervaly, aby udržovaly požadovanou teplotu stěny. Nejprve do tohoto režimu přejde prostřední topidlo, pak

horní a naposled dolní topidlo. Proto v této fázi klesá příkon topidel. Bohužel, ze záznamu není možné stanovit, kolik odebrala jednotlivá topidla.

- Ve třetí fázi dochází k opětovnému mírnému nárůstu příkonu topidel, což je způsobeno pravděpodobně nárůstem ztrát do okolí v důsledku nárůstu teploty povrchu. Druhým faktorem může být počátek částečné kalcinace dolomitu ve filtru.
- Ve čtvrté fázi dochází k ustálení ohřevu a stabilizaci teplot.

Elektrický příkon topidel je v každé fázi popsán pomocí proložené funkce. Stejně tak je popsán i teplotní spád mezi stěnou a osou filtru, kde pro fázi 2 a 3 je společná funkce.

Ztráty filtru byly spočteny na základě zjednodušeného výpočtu pro příčně obtékané válcové těleso[121]:

Parametry výpočtu:

- průměrná teplota povrchu filtru byla stanovena z dat na Obr.č. 87: $t_{povr} = 38 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- průměrná teplota okolí (dle záznamu): $t_{ok} = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- průměrná rychlost proudícího vzduchu: $w_{vz} = 1 \text{ m.s}^{-1}$
- průměr opláštění filtru $D_{pl} = 0,75 \text{ m}$
- výška opláštění: $h_{pl} = 1,65 \text{ m}$
- kinematická viskozita vzduchu při 20°C : $\nu_{vz} = 1,514 * 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [121]
- tepelná vodivost vzduchu při 20°C : $\lambda_{vz} = 2,454 * 10^{-2} \text{ W.m}^{-1}$ [121]

$$\text{Výpočet Nusseltova čísla : } Nu = C * Re^n, \quad (14.1)$$

kde C, n jsou konstanty volené dle hodnoty Re [121].

$$\text{Výpočet Reynoldsova čísla : } Re = \frac{w_{vz} * D_{pl}}{\nu_{vz}} = \frac{1 * 0,75}{1,514 * 10^{-5}} = 49537 \quad (14.2)$$

$$\text{Pak po dosazení do (14.2) } Nu = C * Re^n = 0,197 * 49537^{0,6} = 129,25$$

Součinitel přestupu tepla se pak stanoví dle rovnice

$$\alpha = \frac{Nu * \lambda_{vz}}{D_{pl}} = \frac{129,15 * 2,454 * 10^{-2}}{0,75} = 4,22 \text{ W.m}^{-2}.\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \quad (14.3)$$

Výsledný měrný ztrátový tepelný tok se stanoví dle rovnice

$$q_{zt} = \alpha * (t_{povr} - t_{ok}) = 4,22 * (38 - 15) = 97 \text{ W.m}^{-2} \quad (14.4)$$

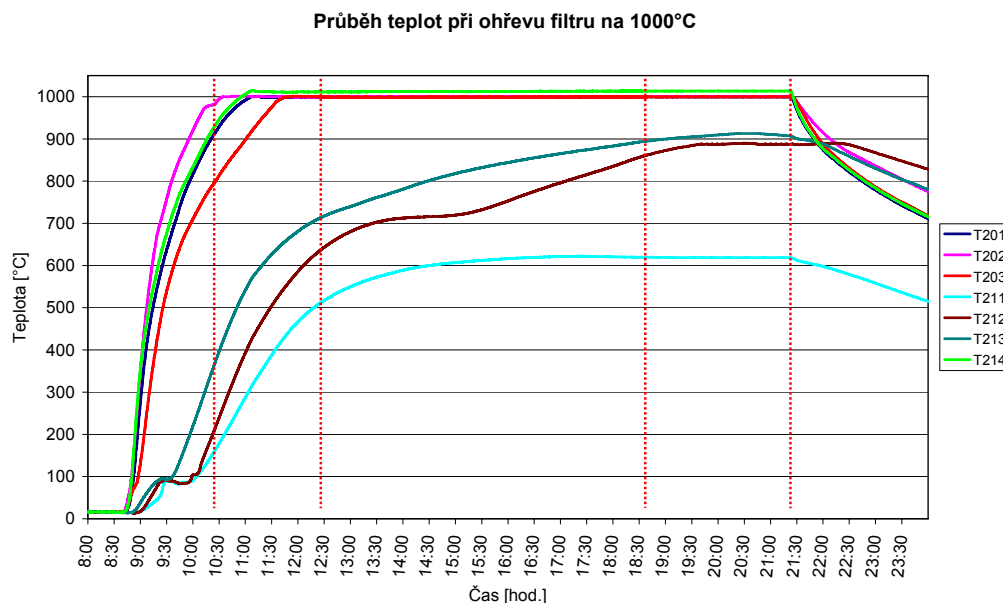
Celkový ztrátový tepelný tok tedy vychází:

$$Q_{zt} = q_{zt} * \left[(\pi * D_{pl} * h_{pl}) + (2 * \frac{\pi * D_{pl}^2}{4}) \right] = 97 * \left[(\pi * 0,75 * 1,65) + (2 * \frac{\pi * 0,75^2}{4}) \right] = 462 \text{ W} \quad (14.5)$$

Do výpočtu ztrát nejsou zahrnuty ztráty vedením tepelnými mosty, zejména přírodním a výstupním potrubím a násypkou a výsypkou dolomitu.

14.1.2 Předehřev na 1000 °C

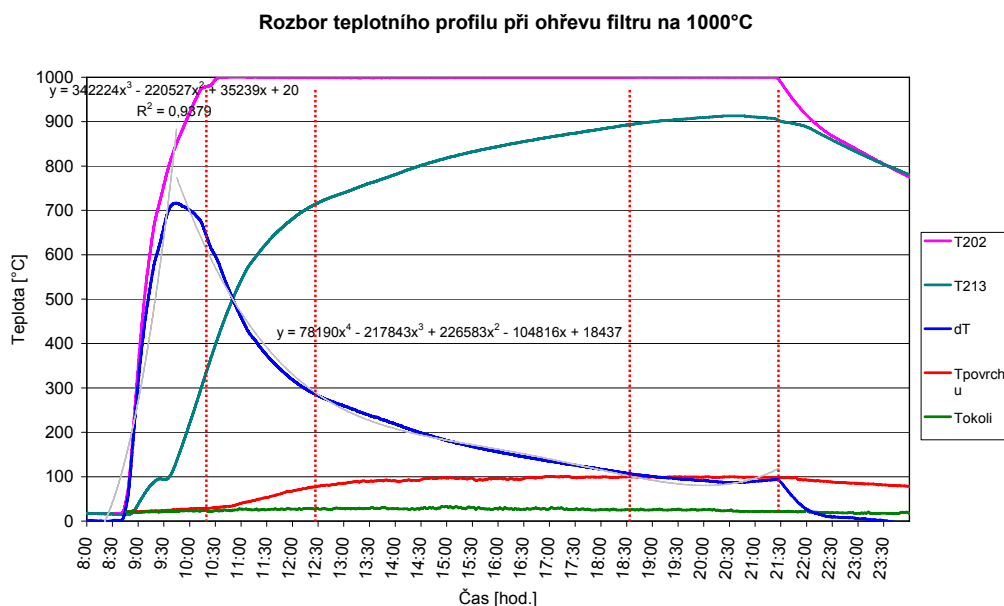
Při této teplotě již probíhá kompletní kalcinace, jejíž vliv je vidět na Obr.č. 89 průhybem v průběhu nárůstu teploty T212. Také zde je dobře patrný pomalý ohřev ve spodní části.



Obr.č. 89 Průběh ohřevu dolomitu při nastavené teplotě 1000 °C

Na následujícím Obr.č. 90 je detailně rozebrán ohřev dolomitu ve střední části reaktoru, který není ovlivněn ztrátami horní a dolní podstavou, a tomu odpovídající průběh příkonu elektrotopidel Obr.č. 91. Popis teplot je shodný s grafy u teploty 750 °C. Celý průběh ohřevu je rozdělen do 5 částí, které znázorňují základní fáze ohřevu, a v grafech jsou odděleny svislými čarami:

- V první fázi topí všechna tři topidla na plný výkon, nahřívají se stěny na požadovanou teplotu. V ose filtru je při dosažení teploty okolo 100 °C zřejmý vliv odpařování vody, neboť v tomto případě byl dolomit podstatně vlhčí.

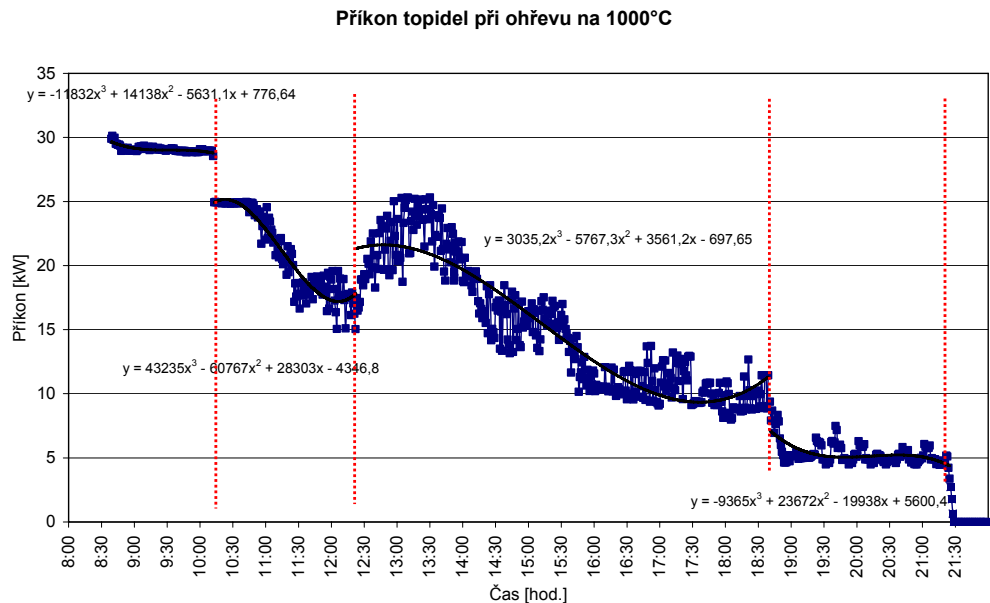


Obr.č. 90 Detailní popis průběhu ohřevu dolomitu při teplotě 1000 °C

- Ve druhé fázi dochází k postupnému přechodu jednotlivých topidel do „udržovacího režimu“. Proto v této fázi klesá příkon topidel.
- Ve třetí fázi dochází k opětovnému mírnému nárůstu příkonu topidel, což je způsobeno pravděpodobně nárůstem ztrát do okolí v důsledku nárůstu teploty povrchu, ale zejména počátkem kalcinace dolomitu.
- Ve čtvrté fázi dochází k ustálení ohřevu a stabilizaci teplot ve filtru.

Elektrický příkon topidel je v každé fázi popsán pomocí proložené funkce. Stejně tak je popsán i teplotní spád mezi stěnou a osou filtru, kde pro fázi 2 až 4 je společná funkce.

Celkově je při srovnání patrný vyšší výkon elektrotopidel a také vyšší povrchová teplota. To má za následek také vyšší ztráty do okolí.



Obr.č. 91 Výkon topidel při ohřevu na 1000 °C

Ztráty filtru byly spočteny na základě zjednodušeného výpočtu pro příčně obtékané válcové těleso[121]. Postup výpočtu je popsán v Kap. 14.1.1.

Parametry výpočtu:

- průměrná teplota povrchu filtru byla stanovena z dat na Obr.č. 87: $t_{\text{povr}} = 79,6 \text{ °C}$
- průměrná teplota okolí (dle záznamu): $t_{\text{ok}} = 25,8 \text{ °C}$
- ostatní shodné s Kap. 14.1.1:

Po dosazení do vzorců (14.1) až (14.3)

Výsledný měrný ztrátový tepelný tok se stanoví dle rovnice

$$q_{zt} = \alpha * (t_{pl} - t_{ok}) = 4,22 * (79,6 - 25,8) = 227 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \quad (14.6)$$

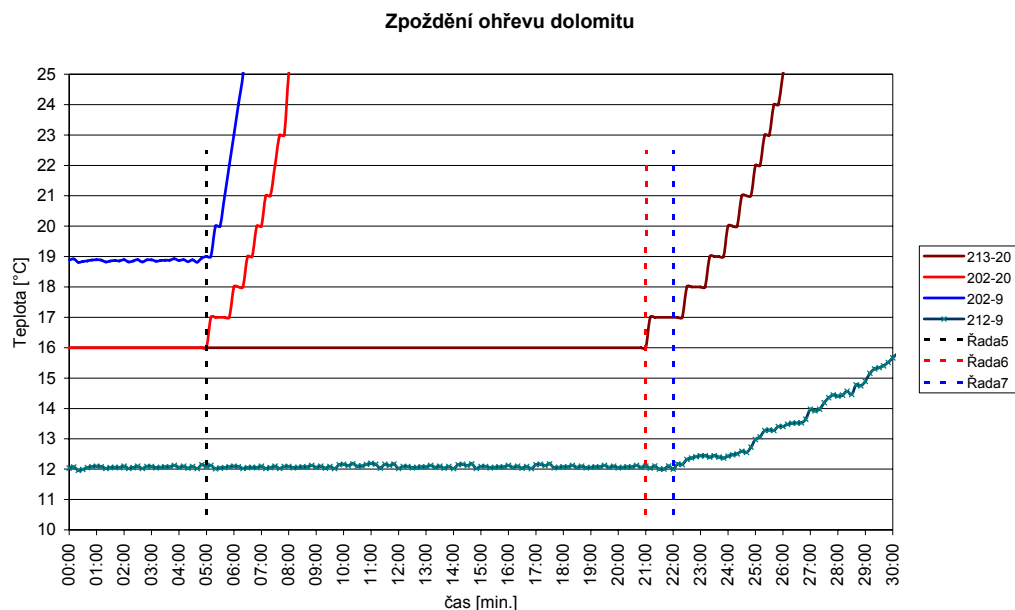
Celkový ztrátový tepelný tok tedy vychází:

$$Q_{zt} = q_{zt} * \left[(\pi * D_{pl} * h_{pl}) + \left(2 * \frac{\pi * D_{pl}^2}{4} \right) \right] = 227 * \left[(\pi * 0,75 * 1,65) + \left(2 * \frac{\pi * 0,75^2}{4} \right) \right] = 1081 \text{ W} \quad (14.7)$$

Do výpočtu ztrát nejsou zahrnuty ztráty vedením tepelnými mosty, zejména přívodním a výstupním potrubím a násypkou a výsypkou dolomitu. Nárůst tepelných ztrát je dán vyšší teplotou povrchu, která vzrůstá kvůli vyšší teplotě filtru a delší době ohřevu.

14.1.3 Zpoždění ohřevu v ose filtru

Zajímavým zjištěním je zpoždění ohřevu dolomitu v ose filtru. Zapnutí elektroohřevu se relativně rychle (asi po 5 minutách) projeví nárůstem teplot na stěně filtru. První známky zvýšení teplot v ose filtru se však projeví až po dalších 15 minutách, což je při poloměru filtru 13 cm, překvapivě dlouhá doba. Ukazuje to, že součinitel vedení tepla zrnité vrstvy dolomitu je velmi malý.



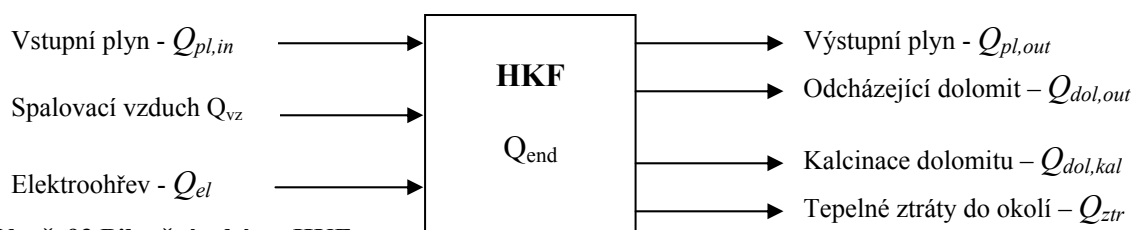
Obr.č. 92 Zpoždění ohřevu v ose filtru

14.2 Energetická bilance při provozu HKF

Po každé nastavení během experimentů byly sledovány základní energetické hodnoty zařízení. Na jejich základě byla spočtena energetická náročnost provozu zařízení a rozdělení energetických toků. Jelikož se jedná o velmi rozsáhlé výpočty, jsou zde uvedeny pouze základní výpočtové vztahy a výsledky formou tabulek. Celý výpočet byl proveden v programu Microsoft Excel.

14.2.1 Postup výpočtu při stanovení energetické bilance

Na následujícím schématu jsou uvedeny základní tepelné toky vstupující a vystupující z HKF.



Obr.č. 93 Bilanční schéma HKF

Výkon elektrotopidel (Q_{el}):

Hodnota příkonu je odečtena ze záznamu pořizovaného programem XMEAS.

Tepelný výkon přiváděný vstupujícím plynem ($Q_{pl,in}$):

$$Q_{pl,in} = m_{pl,in} * c_{p,pl,in} * (t_{pl,in} - t_{ok}) / 3600 \quad [\text{kW}] \quad (14.8)$$

$m_{pl,in}$ – průtok plynu vstupující do filtru [$\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$]

$c_{p,pl,in}$ – měrná tepelná kapacita vstupujícího plynu [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

$t_{pl,in}$ – vstupní teplota plynu [$^{\circ}\text{C}$]

t_{ok} – teplota okolí [$^{\circ}\text{C}$]

Tepelný výkon odcházející v plynu ($Q_{pl,out}$):

$$Q_{pl,out} = m_{pl,out} * c_{p,pl,out} * (t_{pl,out} - t_{ok}) / 3600 \quad [\text{kW}] \quad (14.9)$$

$m_{pl,out}$ – průtok plynu vystupující z filtru [$\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$]

$c_{p,pl,out}$ – měrná tepelná kapacita vystupujícího plynu [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

$t_{pl,out}$ – výstupní teplota plynu [$^{\circ}\text{C}$]

t_{ok} – teplota okolí [$^{\circ}\text{C}$]

Tepelný výkon odcházející odváděným dolomitom ($Q_{dol,out}$):

Při této ztrátě se počítalo s průměrnou teplotou odcházející vsázky z oblasti, kde je měřena teplota 211, tj. těsně nad roštem.

$$Q_{dol,out} = m_{dol,obm} * c_{p,dol} * (t_{dol,out} - t_{ok}) / 3600 \quad [\text{kW}] \quad (14.10)$$

$m_{dol,obm}$ – hmotnost obměňovaného dolomitu [$\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$]

$c_{p,dol}$ – měrná tepelná kapacita dolomitu [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

t_{ok} – teplota okolí [$^{\circ}\text{C}$]

$t_{dol,out}$ – teplota odcházejícího dolomitu [$^{\circ}\text{C}$]

Tepelný výkon spotřebováváný na ohřev a kalcinaci přiváděného dolomitu ($Q_{dol,kal}$)

$$Q_{dol,kal} = m_{dol,obm} * [q_{kal,kg}^{H.L} + (c_{p,dol} * (t_{lože} - t_{ok}))] / 3600 \quad [\text{kW}] \quad (14.11)$$

$m_{dol,obm}$ – hmotnost obměňovaného dolomitu [$\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$]

$q_{kal,kg}^{H.L}$ – kalcinační teplo dolomitu [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]

$c_{p,dol}$ – měrná tepelná kapacita dolomitu [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

$t_{lože}$ – teplota dolomitu ve filtru [$^{\circ}\text{C}$]

t_{ok} – teplota okolí [$^{\circ}\text{C}$]

Ztrátový tepelný tok stěnami filtru ($Q_{ztr,sp}$)

Ztrátový tepelný tok stěnami filtru byl spočten dle výpočtů uvedených v Kap. 14.1.1.

Teplu potřebné k průběhu endotermického štěpení dehtu Q_{end}

Vzhledem k povaze zařízení a velmi rozmanitému složení produkovaného dehtu, není možné teoretickým výpočtem stanovit množství tepla, potřebného k průběhu štěpných reakcí. Toto teplo je tedy zahrnuto v dopočítávaném „Ztrátovém tepelném toku ostatním“.

Ztrátový tepelný tok ostatní ($Q_{ztr,os}$)

Kromě ztrát přes stěny filtru se u zařízení vyskytují také tepelné ztráty přes tzv. tepelné mosty, což zde konkrétně představuje vstupní a výstupní potrubí, násypky pro dávkování a odvod dolomitu, chlazení roštu.

Tyto ztráty byly stanoveny jako rozdíl přiváděného a odváděného tepelného výkonu.

$$Q_{ztr,ost} = Q_{el} + Q_{pl,in} - Q_{pl,out} - Q_{dol,out} - Q_{dol,ka} - Q_{ztr,sp} \quad [kW] \quad (14.12)$$

Teplo potřebné pro průběh endotermických štěpných reakcí je zahrnuto v ztrátovém teple ostatním. Vzhledem k velmi pestrému složení dehtu a povaze daného zařízení není možno detailněji studovat energetickou náročnost samotného procesu štěpení.

14.2.2 Stanovení energetické bilance provozu filtru

Pro jednotlivá nastavení je vždy uvedena tabulka získaných parametrů, které byly použity při výpočtu. V Tab. 34 je uveden stručný přehled hodnot, které byly společné pro všechny výpočty. Hodnoty vychází z údajů použitých pro výpočty v Kap. 12.1 a 12.8, množství obměňovaného materiálu bylo měřeno přímo během provozu.

Tab. 34 Společná data pro stanovení energetické bilance filtru

Měrná tepelná kapacita dolomitu	$c_{p,dol}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0,874
Kalcinační teplo dolomitu	$q_{kal,kg}^{H.L}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	1546,3
Kalcinační teplo MgCO_3	$q_{kal,kg}^{MgO}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	501,4
Množství obměňovaného dolomitu	$m_{dol,ob}$	$\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$	6,4

Při hodnocení následujících výsledků energetické bilance provozu filtru je nutné mít na zřeteli následující:

- U všech těchto experimentů byl ohřev zajištěn pouze elektrotopidly.
- Přírůstek průtoku plynu uvolňováním CO_2 při kalcinaci je zanedbán.
- Průtok plynu byl konstantně udržován na $25 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$. Hmotnostní průtok byl vypočten pomocí hustoty plynu pro konkrétní složení plynu (viz. Kap. 13.3). Hustota byla spočtena dle postupu uváděného v Kap. 10.3.
- Měrná tepelná kapacita vstupujícího a vystupujícího plynu je vypočtena pro konkrétní reálné složení plynu (viz. Kap. 13.3), dle postupu uváděného v Kap. 12.1.
- Výpočet kalcinačního tepla dle kapitoly, pro teplotu 775°C je uvažováno jen s kalcinací MgCO_3 , pro teplotu 825°C je kalcinační teplo sníženo o 30 %, protože lze předpokládat jen částečnou kalcinaci.
- Tepelné ztráty jsou ovlivněny počasím, zejména teplotou a rychlostí proudícího, okolního vzduchu. Rychlost vzduchu je odhadována na základě údajů uváděných ČHMÚ.
- Při snížení celkové náplně na 60 l bylo vypínáno horní topidlo.
- Teplota výstupního plynu paradoxně roste s klesající náplní filtru, protože plyn je ohříván přímo od rozpálených stěn filtru.

Teplota 775 °C:

Tab. 35 Parametry výpočtu pro teplotu 775 °C

Náplň:		litry	100	80	60
Teplota vstupujícího plynu:	$t_{pl,in}$	°C	418	452	450
Teplota vystupujícího plynu	$t_{pl,out}$	°C	590	640	640
Teplota vystupujícího dolomitu	$t_{dol,out}$	°C	391	469	481
Měrná tep. kapacita vstup. plynu	$c_{p,pl,in}$	$\text{kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,34	1,37	1,40
Měrná tep. kapacita vystup. plynu	$c_{p,pl,out}$	$\text{kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,41	1,44	1,44
Teplota povrchu:	t_{povr}	°C	36	39	40
Průtok vstupujícího plynu	$m_{pl,in}$	kg.hod^{-1}	29,66	29,17	28,77
Průtok vystupujícího plynu	$m_{pl,out}$	kg.hod^{-1}	29,68	29,03	29,32
Teplota lože:	t_{loze}	°C	725		
Součinitel přestupu tepla:	α	W.m^{-2}	4,22		
Teplota okolí:	t_{ok}	°C	15		

Tab. 36 Vypočtené hodnoty tepelných toků pro teplotu 775 °C

Výkon přiváděný do filtru			Výkon odváděný z filtru		
Teplota: 775 °C, náplň 100 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q_{pl-in}	4,44	35,67	Výstupní plyn Q_{pl-out}	6,66	53,57
Spalovací vzduch Q_{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit $Q_{dol-out}$	0,58	4,70
Elektroohřev Q_{el}	8,00	64,33	Ohřev a kalcinace dolomitu $Q_{dol- kal}$	1,99	16,04
			Tepelné ztráty spočtené $Q_{ztr,sp}$	0,42	3,40
			Tepelné ztráty ostatní $O_{ztr,os}$	2,77	22,29
Celkem	12,44		Celkem	12,44	
Teplota: 775 °C, náplň 80 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q_{pl-in}	4,85	39,25	Výstupní plyn Q_{pl-out}	7,28	58,99
Spalovací vzduch Q_{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit $Q_{dol-out}$	0,71	5,71
Elektroohřev Q_{el}	7,50	60,75	Ohřev a kalcinace dolomitu $Q_{dol- kal}$	1,99	16,16
			Tepelné ztráty spočtené $Q_{ztr,sp}$	0,48	3,91
			Tepelné ztráty ostatní $O_{ztr,os}$	1,88	15,23
Celkem	12,35		Celkem	12,35	
Teplota: 775 °C, náplň 60 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q_{pl-in}	4,87	41,04	Výstupní plyn Q_{pl-out}	7,33	61,78
Spalovací vzduch Q_{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit $Q_{dol-out}$	0,72	6,10
Elektroohřev Q_{el}	7,00	58,96	Ohřev a kalcinace dolomitu $Q_{dol- kal}$	1,99	16,80
			Tepelné ztráty spočtené $Q_{ztr,sp}$	0,50	4,24
			Tepelné ztráty ostatní $O_{ztr,os}$	1,32	11,08
Celkem	11,87		Celkem	11,87	

Teplota 825 °C:

Tab. 37 Parametry výpočtu pro teplotu 825 °C

Náplň:		litry	100	80	60
Teplota vstupujícího plynu:	$t_{pl,in}$	°C	432	450	458,7
Teplota vystupujícího plynu	$t_{pl,out}$	°C	616	645	670
Teplota vystupujícího dolomitu	$t_{dol,out}$	°C	420	586	610
Měrná tep. kapacita vstup. plynu	$c_{p,pl,in}$	$\text{kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,31	1,34	1,30
Měrná tep. kapacita vystup. plynu	$c_{p,pl,out}$	$\text{kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,35	1,43	1,41
Teplota povrchu:	t_{povr}	°C	39	42	45
Průtok vstupujícího plynu	$m_{pl,in}$	kg.hod^{-1}	29,84	30,25	30,79
Průtok vystupujícího plynu	$m_{pl,out}$	kg.hod^{-1}	30,11	29,55	29,81
Teplota lože:	t_{loze}	°C	775		
Součinitel přestupu tepla:	α	W.m^{-2}	4,35		
Teplota okolí:	t_{ok}	°C	11		

Tab. 38 Vypočtené hodnoty tepelných toků pro teplotu 825 °C

Výkon přiváděný do filtru			Výkon odváděný z filtru		
Teplota: 825 °C, náplň 100 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q _{pl-in}	4,56	31,98	Výstupní plyn Q _{pl-out}	6,84	48,00
Spalovací vzduch Q _{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit Q _{dol-out}	0,64	4,46
Elektroohřev Q _{el}	9,70	68,02	Ohřev a kalcinace dolomitu Q _{dol- kal}	3,11	21,82
			Tepelné ztráty spočtenéQ _{ztr,sp}	0,58	4,08
			Tepelné ztráty ostatní O _{ztr,os}	3,09	21,65
Celkem	14,26		Celkem	14,26	
Teplota: 825 °C, náplň 80 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q _{pl-in}	4,95	35,57	Výstupní plyn Q _{pl-out}	7,45	53,60
Spalovací vzduch Q _{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit Q _{dol-out}	0,89	6,42
Elektroohřev Q _{el}	8,96	64,43	Ohřev a kalcinace dolomitu Q _{dol- kal}	3,11	22,37
			Tepelné ztráty spočtenéQ _{ztr,sp}	0,64	4,63
			Tepelné ztráty ostatní O _{ztr,os}	1,80	12,98
Celkem	13,91		Celkem	13,91	
Teplota: 825 °C, náplň 60 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q _{pl-in}	5,00	31,23	Výstupní plyn Q _{pl-out}	7,67	47,94
Spalovací vzduch Q _{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit Q _{dol-out}	0,93	5,82
Elektroohřev Q _{el}	11,00	68,77	Ohřev a kalcinace dolomitu Q _{dol- kal}	3,11	19,45
			Tepelné ztráty spočtenéQ _{ztr,sp}	0,71	4,41
			Tepelné ztráty ostatní O _{ztr,os}	3,58	22,38
Celkem	16,00		Celkem	16,00	

Teplota 875 °C:

Tab. 39 Parametry výpočtu pro teplotu 875 °C

Náplň:		litry	100	80	60
Teplota vstupujícího plynu:	$t_{pl,in}$	°C	420	443	456
Teplota vystupujícího plynu	$t_{pl,out}$	°C	667	773	768
Teplota vystupujícího dolomitu	$t_{dol,out}$	°C	477	597	539
Měrná tep. kapacita vstup. plynu	$c_{p,pl,in}$	$\text{kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,33	1,31	1,35
Měrná tep. kapacita vystup. plynu	$c_{p,pl,out}$	$\text{kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,37	1,40	1,46
Teplota povrchu:	t_{povr}	°C	66	69	67
Průtok vstupujícího plynu	$m_{pl,in}$	kg.hod^{-1}	30,67	30,89	30,92
Průtok vystupujícího plynu	$m_{pl,out}$	kg.hod^{-1}	30,40	30,44	30,03
Teplota lože:	t_{loze}	°C	825		
Součinitel přestupu tepla:	α	W.m^{-2}	4,24		
Teplota okolí:	t_{ok}	°C	7		

Tab. 40 Vypočtené hodnoty tepelných toků pro teplotu 875 °C

Výkon přiváděný do filtru			Výkon odváděný z filtru		
Teplota: 875 °C, náplň 100 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q _{pl-in}	4,68	30,95	Výstupní plyn Q _{pl-out}	7,65	50,57
Spalovací vzduch Q _{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit Q _{dol-out}	0,73	4,83
Elektroohřev Q _{el}	10,45	69,05	Ohřev a kalcinace dolomitu Q _{dol- kal}	4,02	26,56
			Tepelné ztráty spočtenéQ _{ztr.sp}	1,19	7,89
			Tepelné ztráty ostatní O _{ztr.os}	1,54	10,15
Celkem	15,13		Celkem	15,13	
Teplota: 875 °C, náplň 80 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q _{pl-in}	4,89	30,14	Výstupní plyn Q _{pl-out}	9,05	55,80
Spalovací vzduch Q _{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit Q _{dol-out}	0,92	5,65
Elektroohřev Q _{el}	11,33	69,86	Ohřev a kalcinace dolomitu Q _{dol- kal}	4,02	24,79
			Tepelné ztráty spočtenéQ _{ztr.sp}	1,25	7,73
			Tepelné ztráty ostatní O _{ztr.os}	0,98	6,02
Celkem	16,22		Celkem	16,22	
Teplota: 875 °C, náplň 60 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q _{pl-in}	5,22	30,15	Výstupní plyn Q _{pl-out}	9,25	53,42
Spalovací vzduch Q _{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit Q _{dol-out}	0,83	4,77
Elektroohřev Q _{el}	12,10	69,85	Ohřev a kalcinace dolomitu Q _{dol- kal}	4,02	23,21
			Tepelné ztráty spočtenéQ _{ztr.sp}	1,21	7,01
			Tepelné ztráty ostatní O _{ztr.os}	2,01	11,60
Celkem	17,32		Celkem	17,32	

Teplota 930 °C:

Tab. 41 Parametry výpočtu pro teplotu 930 °C

Náplň:		litry	100	80	60
Teplota vstupujícího plynu:	$t_{pl,in}$	°C	302	325	336
Teplota vystupujícího plynu	$t_{pl,out}$	°C	749	757	780
Teplota vystupujícího dolomitu	$t_{dol,out}$	°C	384	454	514
Měrná tep. kapacita vstup. plynu	$c_{p,pl,in}$	$\text{kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,31	1,33	1,35
Měrná tep. kapacita vystup. plynu	$c_{p,pl,out}$	$\text{kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,36	1,47	1,52
Teplota povrchu:	t_{povr}	°C	77	79	81
Průtok vstupujícího plynu	$m_{pl,in}$	kg.hod^{-1}	30,99	31,03	30,89
Průtok vystupujícího plynu	$m_{pl,out}$	kg.hod^{-1}	30,81	30,00	29,28
Teplota lože:	t_{loze}	°C	880		
Součinitel přestupu tepla:	α	W.m^{-2}	4,18		
Teplota okolí:	t_{ok}	°C	22		

Tab. 42 Vypočtené hodnoty tepelných toků pro teplotu 930 °C

Výkon přiváděný do filtru			Výkon odváděný z filtru		
Teplota: 930 °C, náplň 100 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q_{pl-in}	3,16	20,17	Výstupní plyn Q_{pl-out}	8,47	54,08
Spalovací vzduch Q_{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit $Q_{dol-out}$	0,56	3,59
Elektroohřev Q_{el}	12,50	79,83	Ohřev a kalcinace dolomitu $Q_{dol- kal}$	4,08	26,07
			Tepelné ztráty spočtené $Q_{ztr,sp}$	1,10	7,01
			Tepelné ztráty ostatní $O_{ztr,os}$	1,45	9,25
Celkem	15,66		Celkem	15,66	
Teplota: 930 °C, náplň 80 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q_{pl-in}	3,46	20,42	Výstupní plyn Q_{pl-out}	8,99	52,99
Spalovací vzduch Q_{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit $Q_{dol-out}$	0,67	3,96
Elektroohřev Q_{el}	13,50	79,58	Ohřev a kalcinace dolomitu $Q_{dol- kal}$	4,08	24,06
			Tepelné ztráty spočtené $Q_{ztr,sp}$	1,14	6,70
			Tepelné ztráty ostatní $O_{ztr,os}$	2,09	12,29
Celkem	16,96		Celkem	16,96	
Teplota: 930 °C, náplň 60 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q_{pl-in}	3,64	21,25	Výstupní plyn Q_{pl-out}	9,39	54,78
Spalovací vzduch Q_{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit $Q_{dol-out}$	0,76	4,46
Elektroohřev Q_{el}	13,50	78,75	Ohřev a kalcinace dolomitu $Q_{dol- kal}$	4,08	23,81
			Tepelné ztráty spočtené $Q_{ztr,sp}$	1,18	6,86
			Tepelné ztráty ostatní $O_{ztr,os}$	1,73	10,08
Celkem	17,14		Celkem	17,14	

Teplota 1000 °C:

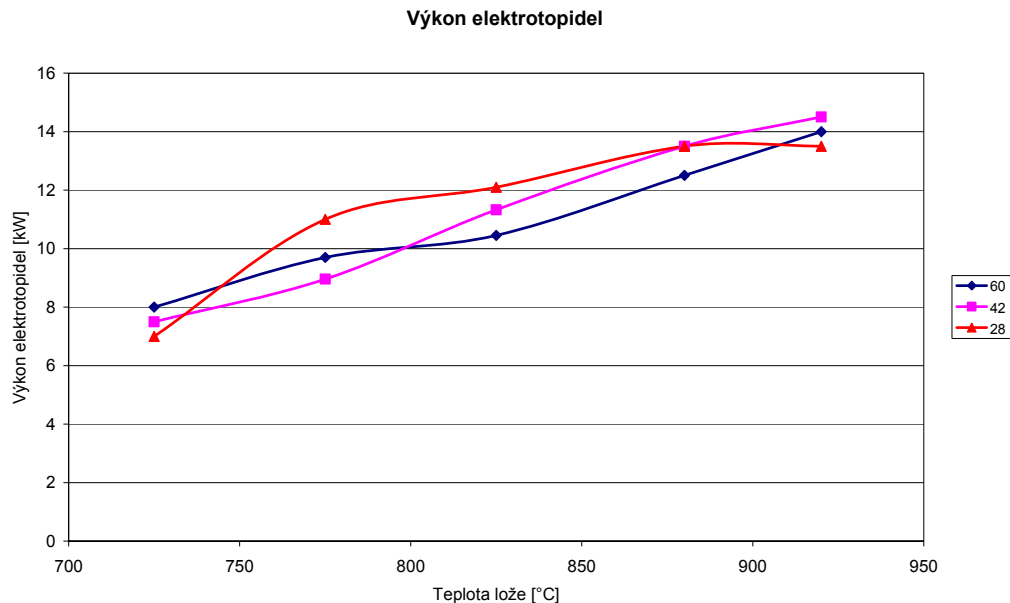
Tab. 43 Parametry výpočtu pro teplotu 1000 °C

Náplň:		litry	100	80	60
Teplota vstupujícího plynu:	$t_{pl,in}$	°C	298	322	335
Teplota vystupujícího plynu	$t_{pl,out}$	°C	797	803	807
Teplota vystupujícího dolomitu	$t_{dol,out}$	°C	312	394	462
Měrná tep. kapacita vstup. plynu	$c_{p,pl,in}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1,31	1,31	1,30
Měrná tep. kapacita vystup. plynu	$c_{p,pl,out}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1,48	1,43	1,40
Teplota povrchu:	t_{povr}	°C	86	89	91
Průtok vstupujícího plynu	$m_{pl,in}$	$\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$	30,45	30,61	30,18
Průtok vystupujícího plynu	$m_{pl,out}$	$\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$	28,88	30,83	30,33
Teplota lože:	t_{loze}	°C	920		
Součinitel přestupu tepla:	α	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	4,15		
Teplota okolí:	t_{ok}	°C	27		

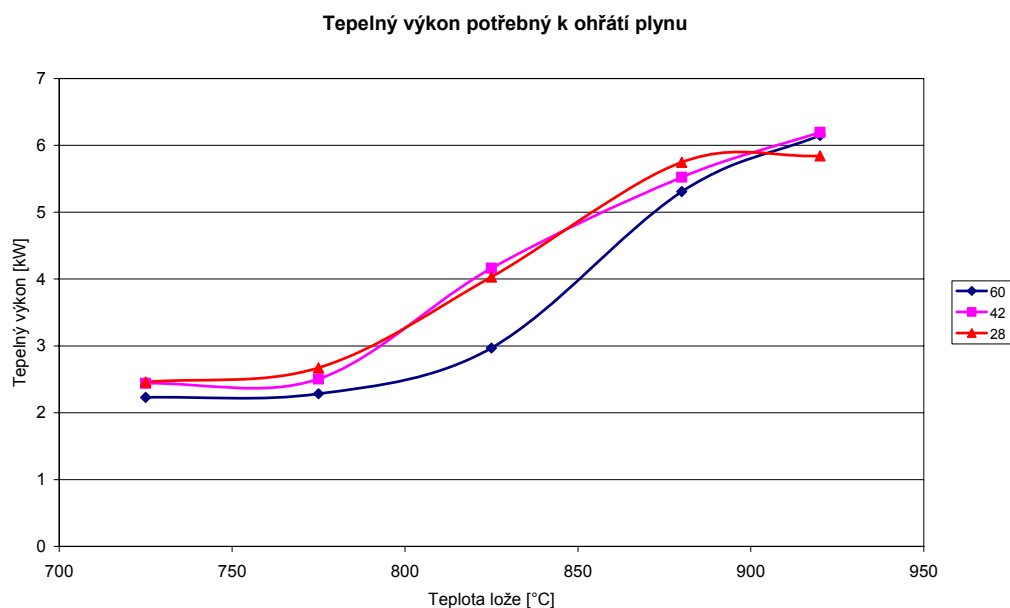
Tab. 44 Vypočtené hodnoty tepelných toků pro teplotu 1000 °C

Výkon přiváděný do filtru			Výkon odváděný z filtru		
Teplota: 1000 °C, náplň 100 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q_{pl-in}	3,00	17,65	Výstupní plyn Q_{pl-out}	9,15	53,82
Spalovací vzduch Q_{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit $Q_{dol-out}$	0,44	2,60
Elektroohřev Q_{el}	14,00	82,35	Ohřev a kalcinace dolomitu $Q_{dol- kal}$	4,14	24,33
			Tepelné ztráty spočtené $Q_{ztr,sp}$	1,17	6,87
			Tepelné ztráty ostatní $O_{ztr,os}$	2,10	12,37
Celkem	17,00		Celkem	17,00	
Teplota: 1000 °C, náplň 80 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q_{pl-in}	3,28	18,47	Výstupní plyn Q_{pl-out}	9,48	53,30
Spalovací vzduch Q_{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit $Q_{dol-out}$	0,57	3,21
Elektroohřev Q_{el}	14,50	81,53	Ohřev a kalcinace dolomitu $Q_{dol- kal}$	4,14	23,26
			Tepelné ztráty spočtené $Q_{ztr,sp}$	1,23	6,90
			Tepelné ztráty ostatní $O_{ztr,os}$	2,37	13,33
Celkem	17,78		Celkem	17,78	
Teplota: 1000 °C, náplň 60 litrů					
	kW	%		kW	%
Vstupující plyn Q_{pl-in}	3,36	19,95	Výstupní plyn Q_{pl-out}	9,21	54,60
Spalovací vzduch Q_{vz}	0,00	0,00	Odcházející dolomit $Q_{dol-out}$	0,68	4,01
Elektroohřev Q_{el}	13,50	80,05	Ohřev a kalcinace dolomitu $Q_{dol- kal}$	4,14	24,53
			Tepelné ztráty spočtené $Q_{ztr,sp}$	1,27	7,51
			Tepelné ztráty ostatní $O_{ztr,os}$	1,58	9,35
Celkem	16,86		Celkem	16,86	

Největší problémy z hlediska ohřevu způsobují velké tepelné ztráty zařízení vyplývající z povahy zařízení. Celá řada odběrových a měřících míst vytváří tepelné mosty, které odvádí teplo. Druhý problematický bod je nízká teplota vstupujícího plynu, z čehož vyplývá, že značná část energie je spotřebována na jeho ohřev.



Obr.č. 94 Výkon elektrotopidel při ohřevu filtru



Obr.č. 95 Tepelný výkon potřebný k ohřevu plynu proudícího přes filtr

14.3 Autonomní provoz filtru

Z naměřených a vypočtených hodnot, uvedených v předcházející kapitole, vyplývá, že tepelný výkon elektrotopidel je v oblastech účinného provozu cca 10–12 kW. Při průměrné výhřevnosti plynu $5,5 \text{ MJ.m}_n^{-3}$ je tedy nutné, aby bylo v HKF spáleno asi $6,5\text{--}8 \text{ m}_n^3.\text{hod}^{-1}$ plynu. Podle průměrného složení plynu je ke spálení 1 m_n^3 plynu potřeba asi $1,1 \text{ m}_n^3$ vzduchu.

Z hlediska optimalizace spalování a dosažení rovnoměrné teploty by bylo dobré, kdyby vzduch byl zaváděn rovnoměrně po celém průřezu HKF. Toto řešení je však technicky velmi obtížné. V zásadě tedy existují 2 možnosti:

- Přidávat vzduch do plynu ještě před jeho vstupem do HKF. Kladem tohoto řešení je dokonalé promísení směsi a tím i zaručená rovnoměrnost spalování. Toto řešení má však tu nevýhodu, že vstupující plyn je ochlazován průchodem přes chlazený rošt, kde jsou velké tepelné ztráty. Navíc hrozí poškození roštu. Také je tu nebezpečí prošlehnutí plamene zpět.
- Druhou možností je několikanásobné zavedení vzduchu po obvodu HKF a to v jedné či více úrovních. Nevýhodou je nerovnoměrný obsah kyslíku po průřezu.

Nakonec byl přívod proveden na obvodu ve třech vstupech navzájem otočených o 120° v oblasti 10 cm nad roštem. Zavedení vzduchu ve více úrovních by bylo vhodnější, avšak v naší situaci příliš komplikované a drahé řešení.

Do filtru bylo zaváděno menší množství vzduchu, než původně stanovených $6,5\text{--}8 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ vzduchu. Byly zvoleny varianty s dávkováním spalovacího vzduchu $2,5$ a $5 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$:

- Množství spalovacího vzduchu $2,5 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ je nedostačující – teplota uvnitř HKF se ustálila na 785°C . Energie ze spálení tohoto množství vzduchu nepokrývá dostatečně energetickou spotřebu zařízení
- Při spalování $5 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ se teplota ustálila na 820°C , což je teplota pro provoz filtru dostatečná. Avšak, jak vyplývá z Tab. 45, složení a kvalita plynu se vlivem spalování značně zhoršily. Tento plyn by bylo již velmi obtížné spalovat v motorech nebo hořácích.

Tab. 45 Složení plynu před a za HKF při spalování $2,5$ a $5 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ vzduchu

Množství vzduchu	$2,5 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$		$5 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$	
	před	za	před	za
CO ₂	12,932	13,846	16,891	18,944
H ₂	11,951	12,112	13,986	6,079
CO	19,279	13,87	12,21	4,776
CH ₄	2,25	2,192	3,015	1,986
N ₂	52,109	56,527	51,632	66,706
Ar	0,659	0,822	0,707	0,793
CxHy	0,819	0,63	1,56	0,716
Výhřevnost [MJ.m ⁻³ _n]	5,127	3,569	5,32	2,498

Během těchto měření nebyly odebírány vzorky dehtu. V průběhu času bylo upuštěno od dalšího testování autonomního provozu, neboť u tohoto zařízení úplnou náhradu elektroohřevu uskutečnit nelze. Zahřívání HKF při najíždění zařízení (příp. při najíždění s novou vsázkou dolomitu) by bylo velice zdlouhavé. Také dolomit se musí ohřát minimálně na teplotu vzplanutí plynu, chceme-li se vyhnout novým konstrukčním úpravám (zapalovací hořáček na zemní plyn). U reálných zařízení, které budou v kontinuálním provozu, odpadá zahřívání dolomitu. Ale největším problémem tohoto zařízení jsou velké tepelné ztráty a nízká teplota vstupního plynu. Odstranění těchto překážek by přineslo značný zásah do konstrukce nejen HKF, ale celého zplyňovacího stendu, což nebylo finančně možné. U průmyslových aplikací, kde bude podstatně vyšší vstupní teplota plynu, kratší potrubní cesty a nižší tepelné ztráty, není tato varianta vyloučena.

15 ZÁVĚR

Tato práce se zabývá problematikou čištění plynu vznikajícího při zplyňování biomasy. Konkrétně je věnována vývoji horkého katalytického pro odstraňování zejména prachu a dehtu z produkovaného energoplynu, aby ho bylo možné používat v kogeneračních jednotkách se spalovacími motory. To by přispělo k rozvoji zplyňovací technologie při decentralizované výrobě elektrické energie a tepla, zejména při stavbě menších jednotek.

První polovina práce obsahuje literární rešerši dané problematiky. Stručně je uveden historický vývoj a charakteristika zplyňovacího procesu, včetně základního rozdělení zplyňovacích generátorů. Na tuto část navazují kapitoly zabývající se nečistotami obsaženými v plynu. Velký prostor je věnován nejvýraznějšímu polutantu – dehtu, kde je popsán princip jeho vzniku, rozdělení dehtu a stručná charakteristika jeho vlastností a postupy používané pro jeho odstranění. Na tyto kapitoly navazuje stručný přehled požadavků na kvalitu plynu s ohledem na jeho použití v různých aplikacích, s důrazem na kogenerační jednotky. Druhá polovina rešeršní části je věnována metodám odstraňování dehtu z plynu se zaměřením na katalytické metody. Byla provedena rešerše používaných přírodních materiálů. Na základě této studie byl jako nejvhodnější materiál zvolen dolomit. Proto jsou zde uvedeny jeho charakteristické vlastnosti, popis kalcinace dolomitu a základní, zjednodušený kinetický model štěpení dehtu při použití dolomitu.

Na základě poznatků získaných z literární rešerše byly navrženy laboratorní a ověřovací zařízení, na kterých byly testovány vlastnosti dolomitu. Výsledky byly velice příznivé. Obsah dehtu se podařilo zredukovat z koncentrací přesahujících 2000 mg.m_n^{-3} na koncentrace $2 - 40 \text{ mg.m}_n^{-3}$. Tím se podařilo ověřit vhodnost zvoleného materiálu pro odstraňování dehtu z energoplynu a byl zahájen kompletní návrh poloprovozního zařízení horkého katalytického filtru.

Při návrhu poloprovozního horkého katalytického filtru se vycházelo z teoretických poznatků načerpaných během studia dostupných literárních podkladů a z výsledků dosažených na modelových zařízeních. Návrh filtru byl od počátku směřován k vývoji funkční průmyslové technologie.

Základní parametry, které ovlivnily celkovou konstrukční koncepci filtru a jeho rozměry, byly následující:

- zajištění kontinuální obměny náplně
- tlaková ztráta
- rychlost proudění – mimovrstvová rychlost
- doba zdržení plynu v katalytickém loži
- zrnitost použitého materiálu
- prahová rychlost fluidace
- způsob ohřevu náplně filtru

Po optimalizaci celého návrhu byly základní parametry filtru navrženy následovně:

- průměr filtru: $0,25 \text{ m}$
- výška filtru: 2 m
- průtok plynu: $25 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$
- zrnitost dolomitu: $2 - 5 \text{ mm}$
- objem náplně: 110 litrů

Následuje obecný popis průběhu experimentálních prací, metodika odběrů a analýzy vzorků plynu a dehtu, stručná charakteristika používaného paliva a katalytického materiálu.

Závěrečnou část práce tvoří vyhodnocení výsledků experimentů, provedených na poloprovozním zařízení. Největší důraz je kladen na účinnost odstraňování dehtu v závislosti na provozní teplotě, množství náplně a použitém materiálu. Bylo testováno 15 variant nastavení pro různé teploty a množství náplně filtru při konstantním průtoku $25 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$. Byl používán dolomit z lomu Horní Lánov o zrnitosti 2–5 mm. Pro srovnání byla zkoušena i větší frakce 4–8 mm a dolomit z lokality Velké Hydčice. Byla sledována jak celková účinnost odstranění dehtu z plynu, tak i odstranění složek jednotlivých skupin dehtu dle členění ECN. Podrobné výsledky jsou uvedeny v Kap. 13.2. Obecně lze vyvodit následující závěry.

- Je zřejmá závislost odstranění dehtu na teplotě. S klesající teplotou je podstatně markantnější vliv množství dolomitu. U dvou nejvyšších teplot se vliv množství katalyzátoru prakticky neprojevil.
- **U teplot aktivní zóny 880 °C a 920 °C splňují výsledné hodnoty obsahu dehtu v plynu požadavky pro využívání plynu ve spalovacím motoru.** U teploty 920 °C je plyn prakticky zbaven veškerých kondenzujících složek dehtu tříd 2, 4 a 5.
- Při náplni 60 a 42 litrů není odstranění dehtů tříd 2 a 5 ve sledovaném intervalu závislé na teplotě, při náplni 28 litrů klesá účinnost odstranění dehtů třídy 2 a 5 při poklesu teplot pod 825 °C.
- Dehty třídy 4 jsou již podstatně hůře odstranitelné, což je negativní zjištění vzhledem k jejich velkému podílu na celkovém složení dehtu. Navíc účinnost jejich odstranění je podstatně více závislá na teplotě a množství dolomitu.

Při sledování změn ve složení plynu byly pozorovány obdobné závislosti. Podrobné výsledky jsou uvedeny v Kap.13.3. S rostoucí teplotou vzrůstal podíl CO a H₂ v plynu a klesal podíl uhlovodíků. To je další důkaz o průběhu reformingových reakcí.

Za těchto podmínek byla dominantní reakce tzv. „suchého reformingu“, která probíhá právě za teplot vyšších než 850 °C. V současné době je ke zplyňovacímu generátoru instalován parní vyvíječ a plánují se testy s přidávkou vodní páry do zplyňovacího procesu. Při obohacení plynu o vodní páru by mohl vzrůst význam i druhé, tzv. parní, reformingové reakce, která probíhá již za nižších teplot.

Vzhledem k povaze zařízení bylo velmi problematické provádět korektní měření obsahu v prachu plynu. Dodržení isokinetického odběru bylo ale velmi složité. Pro je třeba naměřené hodnoty brát spíše jako orientační. Koncentrace pevného úletu za HKF byla měřena v intervalu 20 - 90 mg.m_n⁻³. Důležitým poznatkem je fakt, že prach zachycený za HKF obsahoval více než 90% podíl dolomitického otěru. Jednalo se o suchý, nelepivý prach, který lze z plynu, zbaveného dehtu, snadno odstranit běžnými postupy. Podrobné výsledky jsou uvedeny v Kap. 13.4.13.2

Dále je v práci uveden vliv provozních parametrů na energetickou náročnost celého procesu (viz. Kap. 14). Je velmi obtížné teoreticky popsat ohřev filtru jak při pouhém ohřevu náplně, ale zejména během provozu. Vzhledem k velmi pestrému složení dehtu a povaze daného zařízení není možno detailněji studovat energetickou náročnost samotného procesu štěpení. Proto je energetický popis filtru proveden na základě naměřených hodnot. Energetická bilance je provedena pro tři provozní stavy:

- ohřev dolomitu
- provozní podmínky s otápěním pomocí elektrotopidel
- provozní podmínky s otápěním pomocí elektrotopidel a se spalováním plynu

Největší problémy z hlediska ohřevu způsobují velké tepelné ztráty zařízení vyplývající z povahy zařízení. Celá řada odběrových a měřicích míst vytváří tepelné mosty, které odvádí teplo. Druhý problematický bod je nízká teplota vstupujícího plynu, z čehož vyplývá, že značná část energie je spotřebována na jeho ohřev. Bez odstranění těchto nedostatků není možné uvažovat o autonomním provozu filtru.

Jedním z dílčích cílů práce bylo také otestovat možnost autonomního ohřevu filtru bez používání elektroohřevu. Jedinou možnou variantou bylo spalování části plynu ve filtru. Z hlediska optimalizace spalování a dosažení rovnoměrné teploty by bylo dobré, kdyby vzduch byl zaváděn rovnoměrně po celém průřezu HKF. Toto řešení je však technicky velmi obtížné. Nakonec byl přívod navržen na obvodu ve třech vstupech, navzájem otočených o 120° , v oblasti 10 cm nad roštem. Tím mělo docházet také ke spalování zachyceného popílku.

Byly zkoušeny varianty s dávkováním spalovacího vzduchu $2,5$ a $5 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$. Množství spalovacího vzduchu $2,5 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ je nedostačující – teplota uvnitř HKF se ustálila na 785°C . Při spalování $5 \text{ m}_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ se teplota ustálila na 820°C , což je teplota pro provoz filtru dostatečná. Avšak složení a kvalita plynu se vlivem spalování značně zhoršily. Tento plyn by bylo již velmi obtížné spalovat v motorech nebo hořácích.

V průběhu času bylo upuštěno od dalšího testování autonomního provozu, neboť u tohoto zařízení úplnou náhradu elektroohřevu uskutečnit nelze. U reálných zařízení, které budou v kontinuálním provozu, odpadá zahřívání dolomitu. Ale největším problémem tohoto zařízení jsou velké tepelné ztráty a nízká teplota vstupního plynu. Odstranění těchto překážek by přineslo značný zásah do konstrukce nejen HKF, ale celého zplyňovacího stendu, což nebylo finančně možné. U průmyslových aplikací, kde bude podstatně vyšší vstupní teplota plynu (okolo 750°C), kratší potrubní cesty a nižší tepelné ztráty, není tato varianta vyloučena. Navíc je třeba upravit přívod vzduchu, který by měl být zaveden rovnoměrněji po obvodu i průřezu filtru. Další snížení energetické náročnosti může přinést přídavek páry a zvětšení vlivu parního reformingu.

Závěrem lze říci, že daná technologie je schopna dosáhnout požadovaných parametrů čistoty plynu pro jeho aplikaci ve spalovacím motoru. Je však třeba vyřešit otázku ohřevu filtru, což by na základě získaných poznatků mělo být možné.

16 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.č. 1 Schematický přehled energeti. aplikací []	15
Obr.č. 2 Fluidní reaktory se stacionárním a cirkulujícím ložem [23].....	25
Obr.č. 3 Schéma zařízení BIOFLUID ve Vápence Prachovice [17]	26
Obr.č. 4 Typy generátorů s pevným ložem [].....	26
Obr.č. 5 Schéma zapojení tlakovodního zplyňovacího generátoru [24].....	28
Obr.č. 6 Tvorba primárního dehtu [32]	33
Obr.č. 7 Schématické znázornění tvorby dehtu během zplyňování [26].....	33
Obr.č. 8 Schéma formování dehtu a příklady sloučenin [27].....	34
Obr.č. 9 Podíl jednotlivých složek dehtu v závislosti na teplotě [26,32]	35
Obr.č. 10 Závislost hodnoty rosného bodu na koncentraci složek dehtu [35].	36
Obr.č. 11 Závislost teploty rosného bodu na podílu jednotlivých složek reálného dehtu[35] .	37
Obr.č. 12 Schéma odběrové tratě pro měření obsahu dehtu [28]	38
Obr.č. 13 Spalování plynu ve Vápence Prachovice.....	39
Obr.č. 14 Účinnost vybraných technologií při odstraňování dehtu [32]	43
Obr.č. 15 Energetický diagram katalyzované a nekatalyzované reakce [65].....	48
Obr.č. 16 Schématický průběh reakce na pevném katalyzátoru [68]	49
Obr.č. 17 Obsah dehtu v plynu při použití různých katalyzátorů v sekundárním loži [56]	51
Obr.č. 18 Ni katalyzátor před použitím – ilustrační foto.....	51
Obr.č. 19 Ni katalyzátor po použití – ilustrační foto	51
Obr.č. 20 Účinnost odstranění dehtu s použitím dolomitu při dlouhodobém experimentu ($T_{\text{lože}} = 879^{\circ}\text{C}$) [56].....	53
Obr.č. 21 Konverze dehtu při použití rozličných aditiv ($T=900^{\circ}\text{C}$) []	53
Obr.č. 22 Konverze různých tříd dehtu dle klasifikace ECN při použití dolomitu [77]	54
Obr.č. 23 Konverze různých tříd dehtu dle klasifikace ECN při použití olivínu [77].....	54
Obr.č. 24 Vliv velikosti částic na stupeň kalcinace dolomitu [95].....	58
Obr.č. 25 Vliv absolutního tlaku na stupeň kalcinace dolomitu [95]	58
Obr.č. 26 Vliv teploty na stupeň kalcinace dolomitu [95]	59
Obr.č. 27 Vliv podílu CO_2 na stupeň kalcinace vápence [95]	59
Obr.č. 28 Teplotní závislost stability polokalcinovaného dolomitu na parc. tlaku CO_2 [90]...	59
Obr.č. 29 Rozsahy velikosti odlučovaných tuhých částic pro různá odlučovací zařízení [23]	60
Obr.č. 30 Rovnovážná koncentrace H_2S pro reakci (9.1) v závislosti na teplotě a obsahu vodní páry v plynu [104].	62
Obr.č. 31 Schéma zplyňovače Biofluid	64
Obr.č. 32 Experim. zplyňovací stend Biofluid 100	64
Obr.č. 33 Proudění a průběh tlaků na cloně [108].....	68
Obr.č. 34 Schéma segmentové clony [113]	68
Obr.č. 35 Schéma laboratorního zařízení	69
Obr.č. 36 Laboratorní trať pro katalytické štěpení dehtů	70
Obr.č. 37 Zapojení laboratorní trati na stendu Biofluid 100	70
Obr.č. 38 Schéma ověřovací trati	71
Obr.č. 39 Ověřovací laboratorní trať	71
Obr.č. 40 Topné těleso.....	71
Obr.č. 41 Ověřovací dolomitový reaktor.....	71
Obr.č. 42 Schéma horkého katalytického filtru	72
Obr.č. 43 Rotační rošt.....	79
Obr.č. 44 Izolování filtru a topidla	79
Obr.č. 45 Tělo filtru.....	80
Obr.č. 46 Instalace filtru za zplyňovací generátor.....	80

Obr.č. 47 Schéma filtru a měřících míst	81
Obr.č. 48 3D schéma horkého filtru.....	81
Obr.č. 49 Schéma zapojení HKF s vyznačenými odběrovými místy	82
Obr.č. 50 Ukázka průběhu teplot při nahřívání HKF.....	83
Obr.č. 51 Průběh teplot ve fluidním generátoru.....	84
Obr.č. 52 Tlak plynu na výstupu z reaktoru.....	85
Obr.č. 53 Tlaková ztráta fluidní vrstvy generátoru.....	85
Obr.č. 54 Tlaková ztráta HKF.....	86
Obr.č. 55 Průběh teplot v HKF během měření	86
Obr.č. 56 Průběh teplot v HKF po celou dobu třídenního experimentu	87
Obr.č. 57 Aparatura používaná pro odběry vzorků dehtu [25]	88
Obr.č. 58 Odběrová trať vzorků dehtu	89
Obr.č. 59 Promývačky s vzorkem dehtu za HKF	89
Obr.č. 60 Vzorek dehtu odebraný před a za HKF	89
Obr.č. 61 Záznam signálu s GC-MS typického vzorku dehtu ze zplyňování biomasy.	90
Obr.č. 62 Filtrace plynu před on-line analyzátozem	91
Obr.č. 63 On-line analyzátor plynu Infracal 5000.....	91
Obr.č. 64 Obsah CO a CO ₂ na výstupu do HKF - 12. 7. 2005 (měřeno analyzátozem ASIN).....	91
Obr.č. 65 Vzorkovnice pro jednorázové odběry plynu	92
Obr.č. 66 Provádění odběrů plynu	92
Obr.č. 67 Schéma GC HP 6890 použitého pro stanovení složení plynu ze zplyňování	93
Obr.č. 68 Chromatografický záznam signálu s FID (uhlovodíky) a TCD (permanent. plyny).....	93
Obr.č. 69 Typický vzorek používaného paliva	94
Obr.č. 70 Typický vzorek používaného paliva	95
Obr.č. 71 Vzorek dolomitu před kalcinací.....	96
Obr.č. 72 Vzorek dolomitu po kalcinaci	96
Obr.č. 73 Závislost tlak. ztráty na průtoku a teplotě při náplni 100itrů → výška h ₂ = 1,6 m..	99
Obr.č. 74 Závislost tlak. ztráty na průtoku a teplotě při náplni 80 litrů → výška h ₂ = 1,2 m..	99
Obr.č. 75 Závislost tlak. ztráty na průtoku a teplotě při náplni 60 litrů → výška h ₃ = 0,8m.	100
Obr.č. 76 Závislost účinnosti odstranění dehtu na teplotě a množství použitého dolomitu ..	102
Obr.č. 77 Procentuelní zastoupení sledovaných tříd dehtu v surovém plynu před HKF.....	103
Obr.č. 78 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle členění ECN.....	104
Obr.č. 79 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle ECN pro aktivní zónu 60 litrů ...	104
Obr.č. 80 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle ECN pro aktivní zónu 42 litrů ...	105
Obr.č. 81 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle ECN pro aktivní zónu 28 litrů ...	105
Obr.č. 82 Porovnání účinnosti štěpení dehtu při použití různých materiálů.....	106
Obr.č. 83 Teplotní závislost poměru obsahu CO za a před HKF.....	108
Obr.č. 84 Teplotní závislost poměru obsahu H ₂ za a před HKF	108
Obr.č. 85 Teplotní závislost poměru obsahu C _x H _y za a před HKF.....	109
Obr.č. 86 Průběh ohřevu dolomitu při nastavené teplotě 750 °C	111
Obr.č. 87 Detailní popis průběhu ohřevu dolomitu	112
Obr.č. 88 Výkon topidel při ohřevu na 750 °C	112
Obr.č. 89 Průběh ohřevu dolomitu při nastavené teplotě 1000 °C	114
Obr.č. 90 Detailní popis průběhu ohřevu dolomitu při teplotě 1000 °C.....	114
Obr.č. 91 Výkon topidel při ohřevu na 1000 °C	115
Obr.č. 92 Zpoždění ohřevu v ose filtru	116
Obr.č. 93 Bilanční schéma HKF	116
Obr.č. 94 Výkon elektrotopidel při ohřevu filtru	124
Obr.č. 95 Tepelný výkon potřebný k ohřevu plynu proudícího přes filtru	124

17 SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Účinnost oddělené výroby elektrické energie [E] a tepla [T] [5]	16
Tab. 2 Přehled možných způsobů využití biomasy pro produkci elektrické energie	17
Tab. 3 Přehled technologií ke zpracování biomasy [9]	20
Tab. 4 Základní schémata a charakteristicky jednotlivých typů zplyňovačů	27
Tab. 5 Srovnání obsahu pevných částic a dehtu v plynu pro různé typy zplyňovačů [15].	28
Tab. 6 Klasifikace dehtu dle ECN	35
Tab. 7 Limity obsahu polutantů v plynu pro různé technologie [15,23,25,45]	40
Tab. 8 Požadavky výrobců spalovacích motorů na kvalitu dřevoplynu [25,45,46,]	40
Tab. 9 Zbytkový obsah dehtu v plynu po čištění při vstupní koncentraci 500 mg/m _{n,sp} ³ [25].	43
Tab. 10 Reakční modely rozkladu benzenu [81]	56
Tab. 12 Průměrné složení plynu	68
Tab. 13 Stanovení hustoty plynu při normálních podmínkách	68
Tab. 14 Výsledky redukce dehtu v laboratorní trati	69
Tab. 15. Výsledky redukce dehtu na ověřovací trati	71
Tab. 16 Potřebný příkon topidel pro ohřev a kalcinaci	77
Tab. 17 Stanovení měrné tepelné kapacity plynu při teplotě 725°C	78
Tab. 18 Charakteristika kolon chromatografu HP6890 [124]	93
Tab. 19 Hrubý rozbor a energetické hodnoty paliva	94
Tab. 20 Prvkový rozbor použitého paliva [% _{hmot}]:	94
Tab. 21 Biochemický rozbor [% _{hmot}]:	94
Tab. 22 Chemický rozbor popele [% _{hmot}]:	95
Tab. 23 Charakteristické teploty popelovin	95
Tab. 24 Chemické složení používaného dolomitu [% _{hmot} .]	95
Tab. 25 Výsledky měření ke stanovení sytné hmotnosti dolomitu	96
Tab. 26 Tlaková ztráta pro náplň 100 litrů → výška h ₁ = 1,6m	98
Tab. 27 Tlaková ztráta pro náplň 80 litrů → výška h ₂ = 1,2m	99
Tab. 28 Tlaková ztráta pro náplň 60 litrů → výška h ₃ = 0,8m	100
Tab. 29 Složky dehtu analyzované v odebraných vzorcích dle tříd ECN	101
Tab. 30 Přehled dosažených výsledků pro 15 základních testovaných nastavení HKF	102
Tab. 31 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle členění ECN	103
Tab. 32 Porovnání účinnosti štěpení dehtu při použití různých materiálů	106
Tab. 33 Složení plynu před a za HKF [% _{obj.}]	107
Tab. 34 Koncentrace tuhých látek před a za vysokoteplotním filtrem	109
Tab. 35 Společná data pro stanovení energetické bilance filtru	118
Tab. 36 Parametry výpočtu pro teplotu 775°C	119
Tab. 37 Vypočtené hodnoty tepelných toků pro teplotu 775°C	119
Tab. 38 Parametry výpočtu pro teplotu 825°C	120
Tab. 39 Vypočtené hodnoty tepelných toků pro teplotu 825°C	120
Tab. 40 Parametry výpočtu pro teplotu 875°C	121
Tab. 41 Vypočtené hodnoty tepelných toků pro teplotu 875°C	121
Tab. 42 Parametry výpočtu pro teplotu 930°C	122
Tab. 43 Vypočtené hodnoty tepelných toků pro teplotu 930°C	122
Tab. 44 Parametry výpočtu pro teplotu 1000°C	123
Tab. 45 Vypočtené hodnoty tepelných toků pro teplotu 1000°C	123
Tab. 46 Složení plynu před a za HKF při spalování 2,5 a 5 m ³ .hod ⁻¹ vzduchu	125

18 SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH OZNAČENÍ

18.1 Seznam zkratk

(AB) ⁺	aktivovaný komplex
(AK) ⁺	aktivovaný komplex
(ABK) ⁺	aktivovaný komplex
BRO	biologicky rozložitelný odpad
d	bezvodý vzorek
daf	hořlavina
E	elektřina
E _A	aktivační energie
ECN	the Energy research Centre of the Netherlands
HKF	horký katalytický filtr
CH-Sa	povrchový radikál obsahující uhlík
IGCC	integrovaný paroplynový cyklus
P	před HKF
PAH	polyaromatické uhlovodíky
PPC	paroplynový cyklus
r	vzorek v dodaném stavu
SOFC	palivový článek na bázi pevných oxidů
T	teplo
XMEAS	měřicí software
Z	za HKF
ZP	zemní plyn

18.2 Seznam označení

α	součinitel přestupu tepla	[W.m ⁻² .°C ⁻¹]
ε	mezerovitost vrstvy	[-]
ε^s	skutečná mezerovitost vrstvy	[-]
Θ_s	podíl volného povrchu	[-]
Θ_i	podíl povrchu pokrytého složkou i	[-]
λ	součinitel tření	[-]
λ_{vz}	tepelná vodivost vzduchu	[W.m ⁻¹]
$\langle v \rangle$	mimovrstvová rychlost	[m.s ⁻¹]
ν_i	kinematická viskozita složky	[m ² .s ⁻¹]
ν_s	kinematická viskozita směsi	[m ² .s ⁻¹]
ν_{vz}	kinematická viskozita vzduchu	[m ² .s ⁻¹]
$\rho_{d,n}$	hustota nekalcinovaného dolomitu	[kg.m ⁻³]
$\rho_{d,k}$	hustota kalcinovaného dolomitu	[kg.m ⁻³]
$\rho_{d,n}^s$	skutečná hustota nekalcinovaného dolomitu	[kg.m ⁻³]
ρ_{pl}	hustota plynu při norm. podmínkách	[kg.m _n ⁻³]
$\rho_{pl,900}$	hustota plynu při teplotě 900°C	[kg.m ⁻³]
ρ_{syp}	sypaná hmotnost nekalcinovaného dolomitu	[kg.m ⁻³]
$\rho_{syp,n}^s$	skutečná sypaná hmotnost nekalcinovaného dolomitu	[kg.m ⁻³]
$\rho_{syp,k}^s$	skutečná sypaná hmotnost kalcinovaného dolomitu	[kg.m ⁻³]
σ	teplárenský modul	[-]
τ	doba zdržení	[sec.]

τ_s	doba zdržení plynu ve filtru	[sec.]
Φ	tvarový faktor částice	[-]
ψ_v	sféricita	[-]
a	hustota povrchu	[m ⁻¹]
Ar	Archimedovo číslo	[-]
C	konstanta pro výpočet Nu	[-]
C_{dehet}	obsah dentu v plynu	[mg.m ⁻³]
C_i^{ar}	koncentrace i-té složky v absorpčním roztoku	[μg.ml ⁻¹]
C_i	koncentrace dané složky v plynné fázi	[kmol.m ⁻³]
c_p	měrná tepelná kapacita	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
$c_{p,i}$	měrná tepelná kapacita i-té složky plynu	[kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
$c_{p,pl}$	měrná tepelná kapacita plynu	[kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
$c_{p,dol}$	měrná tepelná kapacita dolomitu	[kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
$c_{p,pl,inl}$	měrná tepelná kapacita vstupujícího plynu	[kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
$c_{p,pl,out}$	měrná tepelná kapacita vystupujícího plynu	[kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
$C_{ST,i}$	koncentrace i-té složky v standardním roztoku	[μg.ml ⁻¹]
C_t	celková koncentrace povrchových jader	[kmol.kg _{kat} ⁻¹]
D	průměr filtru návrhový	[m]
d_c	průměr částice dolomitu	[m]
D_s	průměr filtru skutečný	[m]
D_{pl}	průměr opláštění filtru	[m]
d_v	průměr kulové částice o stejném objemu	[m]
e_{dis}	měrná ztráta mechanické energie	[Pa]
g	tíhové zrychlení	[m.s ⁻²]
ΔG	změna Gibsovy energie	[kJ.mol ⁻¹]
h	výška vrstvy	[m]
H	výška filtru	[m]
ΔH_r^0	reakční teplo	[kJ.mol ⁻¹]
h_{pl}	výška pláště	[m]
k_i	rychlostní konstanta reakce	[m ³ kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹]
K_i	adsorpční rovnovážná konstanta	[m ³ kmol ⁻¹]
m	hmotnost	[kg]
m_i	hmotnost i-té složky	[kg]
M	molární hmotnost	[kg.kmol ⁻¹]
M_i	molární hmotnost i-té složky	[kg.kmol ⁻¹]
$m_{dol,obm}$	množství obměňovaného dolomitu	[kg.hod ⁻¹]
m_{nap}	hmotnost náplně	[kg]
$m_{pl,in}$	průtok plynu vstupující do filtru	[kg.hod ⁻¹]
$m_{pl,out}$	průtok plynu vystupující z filtru	[kg.hod ⁻¹]
n	látkové množství	[mol]
n_i	látkové množství i-té složky	[mol]
n	konstanta pro výpočet Nu	[-]
n	počet hodin ohřevu	[-]
Nu	Nusseltovo číslo	[-]
p	tlak plynu	[Pa]
p_1	tlak před vrstvou zrnitého materiálu	[Pa]
p_2	tlak za vrstvou zrnitého materiálu	[Pa]
P_e	výpočtový výkon elektrotopidel	[kW]
q_a	teplo ke kalcinaci CaO v 1kg dolomitu z H. Lánova	[kJ.kg _{CaMg(CO₃)₂} ⁻¹]

Dizertační práce: Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru

Q_A	teplo potřebné k ohřevu náplně v neprovozním režimu	[MJ]
q_b	teplo ke kalcinaci MgO v 1kg dolomitu z H. Lánova	[kJ.kg ⁻¹ _{CaMg(CO₃)₂}]
Q_B	teplo potřebné ke kalcinaci náplně v neprovozním režimu	[MJ]
q_c	teplo ke kalcinaci CaO v 1kg dolomitu z V. Hydčic	[kJ.kg ⁻¹ _{CaMg(CO₃)₂}]
q_d	teplo ke kalcinaci MgO v 1kg dolomitu z V. Hydčic	[kJ.kg ⁻¹ _{CaMg(CO₃)₂}]
$Q_{dol,out}$	tepelný výkon odcházející odváděným dolomit	[kW]
$Q_{dol,kal}$	tepelný výkon na ohřev a kalcinaci přiváděného dolomitu	[kW]
Q_{el}	provozní výkon topidel	[kW]
$q_{kal,mol}^i$	měrné kalcinační teplo 1 molu i-té látky	[kJ.mol ⁻¹]
$q_{kal,kg}^i$	měrné kalcinační teplo 1 kg i-té látky	[kJ.kg ⁻¹]
$q_{kal,kg}^{H.L.}$	teplo pro kalcina 1 kg dolomitu z H. Lánova	[kJ.kg ⁻¹ _{CaMg(CO₃)₂}]
$Q_{KAL}^{H.L.}$	teplo ke kalcinaci náplně filtru dolomit	[MJ]
$q_{kal,kg}^{V.H.}$	teplo pro kalcina 1 kg dolomitu z V. Hydčic	[kJ.kg ⁻¹ _{CaMg(CO₃)₂}]
$Q_{KAL}^{V.H.}$	teplo ke kalcinaci náplně filtru dolomit	[MJ]
$Q_{pl,in}$	tepelný výkon přiváděný vstupujícím plynem	[kW]
$Q_{pl,out}$	tepelný výkon odváděný v plynu	[kW]
q_z	měrný ztrátový tepelný tok	[W.m ⁻²]
Q_z	ztrátový tepelný tok	[W]
$Q_{ztr,sp}$	ztrátový tepelný tok stěnami filtru	[kW]
$Q_{ztr,ost}$	ztrátový tepelný tok ostatní	[kW]
Q_1	teplo k ohřevu a kalcinaci náplně v neprovoz. režimu	[MJ]
Re	Reynoldsovo číslo	[-]
Re _{kr}	kritické Reynoldsovo číslo	[-]
-r _i	rychlost reakce	[kmol h ⁻¹ kg _{cat} ⁻¹]
S	průřez filtru	[m ²]
t _{dol,out}	teplota odcházejícího dolomitu	[°C]
t _{lože}	teplota dolomitu ve filtru	[°C]
t _{max}	maximální teplota v loži	[°C]
t _{nav}	návrhová teplota	[°C]
t _{ok}	teplota okolí	[°C]
t _{povr}	teplota povrchu	[°C]
t _{p,out}	maximální teplota výst. plynu	[°C]
t _{pl,in}	vstupní teplota plynu	[°C]
t _{pl,out}	výstupní teplota plynu	[°C]
T 101	teplota měřená ve spodní části generátoru	[°C]
T 102	teplota měřená ve střední části generátoru	[°C]
T 103	teplota měřená ve horní části generátoru	[°C]
T 106	teplota měřená v cyklonu	[°C]
T 201	teplota měřená na stěně HKF	[°C]
T 202	teplota měřená na stěně HKF	[°C]
T 203	teplota měřená na stěně HKF	[°C]
T 211	teplota měřená v ose HKF	[°C]
T 212	teplota měřená v ose HKF	[°C]
T 213	teplota měřená v ose HKF	[°C]
T 214	teplota měřená v ose HKF	[°C]
V _{ace}	celkový objem absorpčního roztoku	[ml]

V_p	průtok plynu filtrem	$[m_n^3 \cdot \text{hod.}^{-1}]$
$V_{pl,vz}$	objem vzorku plynu	$[l]$
V_{nap}	objem náplně filtru	$[m^3]$
w	hmotnostní podíl	$[\%_{hm.}]$
w_i	hmotnostní podíl i-té složky	$[\%_{hm.}]$
W_i	hmotnostní koncentrace i-té složky v plynu	$[mg \cdot m^{-3}]$
w_{vz}	rychlost proudícího vzduchu	$[m \cdot s^{-1}]$
x	objemový podíl	$[\%_{obj.}]$
x_i	objemový podíl i-té složky	$[\%_{obj.}]$
X	průtok vzduchu do generátoru	$[m_n^{-3} \cdot \text{hod.}^{-1}]$
X_{dehet}	stupeň rozkladu dehtu	$[\%]$
Y	množství produkovaného plynu	$[m_n^{-3} \cdot \text{hod.}^{-1}]$
y_x	koncentrace jednotlivých složek	$[\%_{obj.}]$
z_1	„kotovaná“ výška počátku vrstvy zrnitého materiálu	$[m]$
z_2	„kotovaná“ výška konce vrstvy zrnitého materiálu	$[m]$
z	koeficient zohledňující tepelné ztráty	$[-]$

18.3 Seznam vybraných jednotek

$[m_n^{-3}]$	metr kubický plynu za normálních podmínek (0°C, 0,10125 MPa)
$[m_{n,sp}^{-3}]$	metr kubický suchého plynu za normálních podmínek (0°C, 0,10125 MPa)

19 VLASTNÍ PUBLIKACE

- [I.] BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; SKÁLA, Z. Čištění plynu ze zplyňování biomasy. In *ERIN 2009, sborník přednášek*. 1. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2009. s. (9 s.) ISBN: 978-80-248-1982-2.
- [II.] BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; SKÁLA, Z. Gas Detarring Following Biomass Gasification. In *3rd International Freiberg Conference on IGCC and Xtl Technologies - papers*. London: IEA Clean Coal Centre, 2009. s. (12 s.) ISBN: 978-92-9029-467-2.
- [III.] LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; KOHOUT, P.; SKÁLA, Z. Kogenerace s fluidním zplyňováním biomasy a odpadů. In *3T - Teplo, Technika, Teplárenství*. Hradec Králové: Teplárenské sdružení ČR, 2009. s. 8-13. ISSN: 1210-6003.
- [IV.] BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J. Čištění plynů ze zplyňování biomasy pro kogenerační jednotku. In *technika ochrany prostředí - TOP 2008*. Bratislava: Technická univerzita Bratislava, 2008. s. 29-34. ISBN: 978-80-227-2896-6.
- [V.] BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J. Biomass Gasification: Gas for Cogeneration Unit . *WSEAS e-journal Energy and Environment*, 2008, roč. 1, č. 4, s. 203-210. ISSN: 1790-5095.
- [V.] MOSKALÍK, J.; BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; BOGDÁLEK, J. Tavení popele z biomasy. In *Energie z biomasy IX - Sborník příspěvků ze semináře*. 1. Brno: FSI VUT, 2008. s. 96-100. ISBN: 978-80-214-3803-3.
- [VI.] BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J. Gas from Biomass Gasification in Cogeneration. In *New Aspects of Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment*. 1. Athens, Greece: WSEAS Press, 2008. s. 126-131. ISBN: 978-960-6766-97-8.
- [VII.] POSPÍŠIL, J.; LISÝ, M.; FIEDLER, J.; CHROBOCZEK, L. Process steam generation based on a stroke engine cogeneration unit. In *New Aspects of Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment*. 1. Athens, Greece: WSEAS Press, 2008. s. 111-116. ISBN: 978-960-6766-97-8.
- [VIII.] LISÝ, M.; SKÁLA, Z.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J. Možnosti kogenerace s turbosoustrojem při zplyňování biomasy. In *Energie z biomasy IX*. 1. Brno: VUT v Brně, 2008. s. 74-78. ISBN: 978-80-214-3803-3.
- [IX.] MOSKALÍK, J.; BALÁŠ, M.; LISÝ, M. Stébelniny a jejich zplyňování. In *Technika ochrany prostředí TOP 2008 - zborník prednášok*. 1. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2008. s. 395-400. ISBN: 978-80-227-2896-6.
- [X.] BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J.; SKOBLIA, S.; SKÁLA, Z. Biomass Gasification - Gas Cleaning for Cogeneration Unit. In *16th European Biomass Conference & Exhibition*. 1. Florencie: ETA - Florence, 2008. s. 190-195. ISBN: 88-89407-58-1.
- [XI.] LISÝ, M.; KOHOUT, P.; SKÁLA, Z.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J. Biomass Gasification and Cogeneration. In *16th European Biomass Conference & Exhibition*. 1. Florencie: ETA - Florence, 2008. s. 843-849. ISBN: 88-89407-58-1.
- [XII.] LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; SKÁLA, Z. Kogenerace s fluidním zplyňováním biomasy a odpadů. *All for Power*, 2008, roč. 2, č. 2, s. 13-16. ISSN: 1802-8535.
- [XIII.] LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; KOHOUT, P.; SKÁLA, Z. Fluidní zplyňování biomasy a kogenerace. In *Energetika a biomasa 2008*. 1. Praha: 2008. s. 59-68. ISBN: 978-80-01-04017-1.
- [XVI.] BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; KOHOUT, P.; OCHRANA, L.; SKOBLIA, S. Čištění energoplynu niklovými katalyzátory. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2007, roč. 13, č. 3, s. 18-25. ISSN: 1335 – 1532.

[XV.] POSPÍŠIL, J.; LISÝ, M.; FIEDLER, J.; CHROBOCZEK, L. Small scale combined production of electricity, heat, cool and process steam. *WSEAS e-journal Energy and Environment*, 2007, roč. 1, č. 4, s. 211-218. ISSN: 1790-5095.

[XVI.] BALÁŠ, M.; KOHOUT, P.; LISÝ, M.; OCHRANA, L.; SKOBLIA, S. Katalytické čištění energoplynu. In *Energie z biomasy VI, sborník přednášek*. Ostrava: VEC Ostrava, 2007. s. 7-12. ISBN: 978-80-248-1535-0.

[XVII.] BALÁŠ, M.; KOHOUT, P.; LISÝ, M.; OCHRANA, L.; SKÁLA, Z. Současné výsledky zplyňování na standu BIOFLUID 100. *Kotle a energetická zařízení 2006*, 2007, roč. 15, č. 1, s. 1-8. ISSN: 1801-1306.

[XVIII.] LISÝ, M.; FAJMAN, M.; BALÁŠ, M.; KOHOUT, P.; SKÁLA, Z. Atmospheric Fluidized Bed Gasification of Selected Biofuels. In *Proceeding 15th. European Biomass conference and exhibition*. první. Florence: ETA Florence, 2007. s. 256-262. ISBN: 978-88-89407-59.

[XIX.] SKÁLA, Z.; OCHRANA, L.; LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; KOHOUT, P. Research into Biomass and Waste Gasification in Atmospheric Fluidized Bed. In *20 World Energy Council - The Energy Future in an Interdependent World*. Rome, Italia : 2007. s. 1-12.

[XX.] KOHOUT, P.; OCHRANA, L.; BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; PAVLŮ, J. Úpravy energoplynu pro použití v kogenerační jednotce. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2007, roč. 13, č. 3, s. 166-172. ISSN: 1335 – 1532.

[XXI.] LISÝ, M.; SKÁLA, Z.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; KOHOUT, P. Možnosti fluidního zplyňování biomasy pro kogeneraci. In *Energie z biomasy VII*. 1. Brno: VUT Brno, 2007. s. 89-96. ISBN: 978-80-214-3542-1.

[XXII.] BALÁŠ, M.; KOHOUT, P.; LISÝ, M.; OCHRANA, L.; SKOBLIA, S. *Used Nickel Catalyst for Biomass Gas Cleaning*. Freiberg, Německo: Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2007. s. (1 s.)

[XXIII.] LISÝ, M.; KOHOUT, P.; BALÁŠ, M.; SKÁLA, Z. Fluidní zplyňování vybraných druhů biomasy. *Kotle a energetická zařízení 2006*, 2006, s. - (6 s.)ISSN: 1801-1306.

[XXIV.] SKÁLA, Z.; LISÝ, M. Energetika a biomasa. In *Efektivní energetika*. 1. Ostrava VŠB: VŠB Ostrava, 2006. s. 14-19. ISBN: 80-248-1063-8.

[XXV.] BALÁŠ, M.; CHRZ, V.; LISÝ, M.; NAJSER, J.; BRÁDLER, O. Čištění energoplynu vyrobeného zplyňováním alternativních paliv na horkém filtru se sesuvným ložem. In *Vykurovanie 2006, zborník prednášok*. 1. Slovenská spoločnosť pre techniku prostredia, 2006. s. 116-121. ISBN: 80-89216-06-4.

[XXVI.] SKÁLA, Z.; LISÝ, M.; FAJMAN, M. Fluidní zplyňování biomasy. *Agro magazín*, 2006, roč. 7, č. 11, s. 74-77. ISSN: 1214-0643.

[XXVII.] BALÁŠ, M.; KOHOUT, P.; SKÁLA, Z.; LISÝ, M.; FAJMAN, M. Impact of Biomass Energy Parameters on Atmospheric Fluid Bed Gasification. In *World Renewable Energy Congress IX, Book of Abstract..* 2006. s. 294-299. ISBN: 0-08-045056-3.

[XXVIII.] SKOBLIA, S, TENKRÁT, D., VOSECKÝ, M., POHOŘELÝ, M., LISÝ M., BALÁŠ, M., PROKEŠ O.: Využití biomasy jako obnovitelného zdroje energie, *Chemické listy*, 2006, roč. 100, s. 20-26 ISSN 0009-2770

[XXIX.] LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; KOHOUT, P.; OCHRANA, L.; SKOBLIA, S.; KOUTSKÝ, B. Utilising of Continually Working Filter for Syngas Cleaning. In *World Renewable Energy Congress IX, Book of Abstract..* 2006. s. 294-299. ISBN: 0-08-045056-3.

- [XXX.] BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; KOHOUT, P.; ŠEN, H.; OCHRANA, L. Deaktivace kovových katalyzátorů. In *Energie z biomasy V, sborník přednášek*. Brno: VUT v Brně, FSI, 2006. s. 13-20. ISBN: 80-214-3310-8.
- [XXXI.] BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; KOHOUT, P.; OCHRANA, L.; SKOBLIA, S. Použití katalyzátorů na bázi kovu pro čištění energoplynu. In *Technika ochrany prostředí, zborník proceedings*. Brno: 2006. s. 27-33. ISBN: 80-227-2436-X.
- [XXXII.] OCHRANA, L., LISÝ, M., BALÁŠ, M. Současné výsledky a perspektivy katalytického čištění synplynu. In *Možnosti energetického využití biomasy*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2005. s. 54-64. ISBN: 80-248-0834-X.
- [XXXIII.] LISÝ, M., BALÁŠ, M., KOHOUT, P., SKÁLA, Z. Energetické parametry biomasy. In *Energie z biomasy IV, sborník příspěvků ze semináře*. Brno: VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2005. s. 55-62. ISBN: 80-214-3067-2.
- [XXXIV.] LISÝ, M., POSPÍŠIL, J., SKÁLA, Z. Modelování fluidního lože v atmosférickém fluidním zplyňovači. In *Možnosti energetického využití biomasy, sborník příspěvků ze semináře*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2005. s. 43-53. ISBN: 80-248-0834-X.
- [XXXV.] BALÁŠ, M. Provozní podmínky vysokoteplotního katalytického filtru. In *Energie z biomasy IV*. Brno: VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2005. s. 7-12. ISBN: 80-214-3067-2.
- [XXXVI.] LISÝ, M., BALÁŠ, M., OCHRANA, L., CHRZ, V., DITTRICH, M., KOUTSKÝ, B., MALECHA, J., SKOBLIA, S.: Biomass Gasification and Gas Cleaning: Combined Utilization of In-situ Catalyst and Continually Working Filter for Complete Gas Cleaning. Proceedings of the International Conference 14th European Biomass Conference & Exhibition "Biomass for Energy, Industry and Climate Protection", 17. – 21. October 2005, Paris, France, (2005), ISBN 88-89407-07-7
- [XXXVII.] BALÁŠ, M., LISÝ, M. Vliv vodní páry na proces zplyňování biomasy. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2005, roč. 11, č. 1/2005, s. 14-20. ISSN: 1335-1532.
- [XXXVIII.] LISÝ, M., KUBÍČEK, J., BALÁŠ, M., OCHRANA, L. Současné výsledky a perspektivy katalytického čištění plynu produkovaného při zplyňování biomasy a odpadů. In *Kotle a energetická zařízení 2005*. Brno: Alstom Brno, 2005. s. 8-15. ISBN: ISSN 1801 - 306.
- [XXXIX.] OCHRANA, L., LISÝ, M., BALÁŠ, M., KOHOUT, P., MARTINEC, J. Perspektivní postupy čištění syntézního plynu ze zplyňování biomasy. In *CHISA 2005*. Praha: Česká společnost chemického inženýrství, 2005. s. N (6 s.) ISBN: 80-86059-42-1.
- [XXXX.] LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; OCHRANA, L. Současné výsledky a perspektivy katalytického čištění synplynu. In *Možnosti energetického využití biomasy, sborník příspěvků ze semináře*. Visalaje: VEC VŠB-TU Ostrava, 2005. s. 54-64. ISBN: 80-248-0834-X.
- [XXXXI.] BALÁŠ, M., LISÝ, M. Měření vlhkosti v energoplynu. In *Energie z biomasy III*. Brno: FSI VUT v Brně, 2004. s. 151-156. ISBN: 80-214-2805-8.
- [XXXXII.] LISÝ, M. Možnosti gefracce vysokých uhlovodíků vznikajících při zplyňování biomasy pomocí dávkování vápence do reaktoru. In *Acta Mechanica Slovaca 3A/2004*. Košice: Strojnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach, 2004. s. 271-276. ISBN: ISSN-1335-2393.
- [XXXXIII.] LISÝ, M., BALÁŠ, M. Odstraňování dehtu dávkováním aditiva do fluidního lože. In *Energie z biomasy III*. Brno: FSI VUT v Brně, 2004. s. 81-88. ISBN: 80-214-2805-8.
- [XXXXIV.] LISÝ, M. Vliv parametrů experimentálního zplyňovacího zařízení na odlučování pevných částic z produkovaného energetického plynu. In *FSI Junior konference 2003*. Brno: FSI VUT v Brně, 2004. s. 172-177. ISBN: 80-214-2619-5.

20 POUŽITÁ LITERATURA

-
- [1] HOFBAUER, H., RAUCH, R., BOSCH, K., KOCH, R., AICHERNING, Ch.: Biomass CHP Plant Güssing – A Success Story, Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification of Biomass Waste“, Edited by A.V. Bridgwater, CPL Press, Newbury, UK, (2003), ISBN1872691773
- [2] Zpráva o plnění indikativního cíle výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů za rok 2004, MPO, září 2005, <http://download.mpo.cz/get/26677/26757/298870/priloha001.pdf>, citováno 15.10.2006
- [3] A New Framework Programme for European Research. European Communities, (2001), ISBN 92-894-1035-3
- [4] Energetická politika ČR z r. 2000, usnesení vlády ČR č.50 z 12.1.2000
- [5] Směrnice 2004/8/EC z 11. února 2004 o podpoře kombinované výroby elektrické energie a tepla založené na poptávce po užitečném teple
- [6] Citováno z: Wood-fuelled cogeneration technologies and trends worldwide, http://www.fire-italia.it/forum/cogenerazione/wood-fuelled_cogeneration.pdf, citováno 10.8.2008
- [7] MCILVEEN-WRIGHT, D; SLOAN,E.P; WILLIAMS, B.C.; MCMULLAN, J.T.: A Comparison of Electricity Generation from Combustion and IGCC Plants using Wood Feedstock. Proc 3rd Int Conf on Combustion Technologies for a Clean Environment. Lisbon, Portugal, pp7-12., (1995)
- [8] Citováno z: ABZ slovník cizích slov, <http://slovník-cizich-slov.abz.cz/> citováno 20.6.2006
- [9] Citováno z: Encyklopedie Wikipedie, <http://cs.wikipedia.org/wiki/Biomasa>, citováno 20.6.2006
- [10] Citováno z: Encyklopedie Wikipedie, <http://en.wikipedia.org/wiki/Biomass>, citováno 20.6.2006
- [11] HIGMAN, CH., v.d. BURGT, M.: Gasification. Gulf Professional Publishing, Elsevier Science, Burlington, (2003), ISBN 0-7506-7707-4
- [12] REZAIYAN, J., CHEREMISINOFF, N.P.: Gasification Technologies, CRC Press, Boca Raton, USA, (2005)
- [13] Citováno z: www.chmi.cz/cc/kyoto.html; Kjótský protokol k rámcové úmluvě Organizace spojených národů o změně klimatu, OSN, (1998)
- [14] BRIDGWATER, A. V.: The Technical and Economic Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation. Energy Research Group, Aston University, Birmingham, (1995) Fuel Vol.74 -No. 5
- [15] STEVENS, D.J.: Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems, NREL/SR-510-29952, Colorado, USA, (2001)
- [16] KLASS, D.L.: Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, San Diego, USA, (1998)
- [17] DVOŘÁK, P.: Snižování obsahu nežádoucích látek v energoplynu ze zplyňování biomasy v atmosférické fluidní vrstvě, Pojednání ke státní doktorské zkoušce, VUT Brno, (2004)

- [18] OLOFSSON, I., NORDIN, A., SÖDERLIND, U.: Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels. University of Umeå, Sweden, 2005 ISSN 1653-0551
- [19] BAJOHR S., HOFERER J., REIMERT R., SCHAUB G.: Thermische und katalytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in Rohgasen aus der Pyrolyse aus der Vergasung von Biomasse, DGMKFachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“, s. 167-174, 22-24 April 2002
- [20] WOLF, B.: Von der Kohle-zur Biomassevergasung, DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“, s. 53, 2.. 24. April 2002 in Velen/Westf., Germany
- [21] KNOEF, H.A.M.: Overview of Small Scale Biomass Gasification, BTG – Netherlands. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 35. CPL Press, (2003), ISBN 1-872691-77-3.
- [22] SKOBLIA, S. a kol.: Výroba energie z biomasy a odpadu. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy“, str. 89 – 98. VUT v Brně, (2003), ISBN 80-214-2543-1
- [23] SKOBLIA, S: Úprava složení plynu ze zplyňování biomasy, Disertační práce. VŠCHT Praha, (srpen 2004).
- [24] Citováno z: Biomass gasification in supercritical water, BTG Netherlands, (20.3.2006), <http://www.btgworld.com/technologies/supercritical-gasification.html>
- [25] KUBÍČEK, J: Vypírání dehtu v kontextu úpravy generátorového plynu pro jeho využití ve spalovacím motoru. Pojednání ke státní doktorské zkoušce, VUT Brno, (2005)..
- [26] MILNE T.A., EVANS R.J, ABATZOGLOU N.: Biomass Gasifier „Tars“: Their Nature, Formation and Conversion, NREL/TP-570-25357, Colorado, USA, (1998).
- [27] Citováno z: BTG – Biomass Technology Group; Tar & Tar Removal, <http://www.btgworld.com/technologies/tar-removal.html#tar>, (5.11.2005)
- [28] NEEFT, J.P.A., KNOEF, H.A.M, ZIELKE, U. SIMELL, P. a další: Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases. Energy project ERK6-CT 1999-2002, www.ecn.nl/docs/library/report/2003/c02090.pdf, (10.9.2004)
- [29] FJELLERUP, J., AHRENFELDT, J., HENRIKSEN, U., GØBEL. B.: Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification, EFP Project Char quality and tar decomposition interdependence, DTU, BTG, (April 2005), ISBN 87-7475-326-6
- [30] Di BLASI, C., BRANCA, C.: Kinetics of Primary Product Formation from Wood Pyrolysis. Ind. Eng. Chem. Res., 40, 5547, (2001).
- 31 Di BLASI, C.: “Modeling Intra- and Extra-Particle Processes of Wood Fast Pyrolysis”. AIChE Journal, Vol. 48, No.10, p. 2386-2397, (October 2002)
- [32] MORF, P.O.: Secondary Reactions of Tar During Thermochemical Biomass Conversion, PhD. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland, (2001).
- [33] KIEL, J.H.A., v. PAASEN, S.V.B., NEEFT, J.P.A. et al.: Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifier, Final report SDE project P1999-012, ECN C 04 014, (March 2004)
- [34] www.thersites.nl, citováno 12.2.2008
- [35] Citováno z: <http://www.thersites.nl/tardewpoint.aspx>. Citováno: 12.2.2008
- [36] <http://www.thersites.nl/simplemodel.aspx>, 12.2.2008

- [37] PECKA, K.: Polycyklické aromatické uhlovodíky – vznik, složení, chování, vlastnosti. Sborník ze semináře „Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)“. ČKD TIS., a.s., Praha, (1995)
- [38] HOLOUBEK, J.: Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí. Český ekologický ústav a Odbor ekologických rizik a monitoringu MŽP ČR, Praha, ISBN 80-85087-44-8, (1996)
- [39] HEJDOVÁ, P.: Stanovení dehtu ze zplyňování alternativních paliv. Přednáška na semináři „Energie z biomasy IV“, VUT Brno, (7. – 8. 12. 2005) ISBN 80-214-3067-2
- [40] PAASEN, S.V.B., BOERRIGTER, H., KUIPERS, J., STRUIJK, F., STOKES, A.M.V.: On-line Tar Dewpoint Measurement, posterová prezentace a příložený materiál z konference „Renewable Energy for Europe – Research in Action“, Brusel, Belgie, (21. - 22. listopadu 2005)
- [41] BEENACKERS A.C.M., MANIATIS K.: Gasification Technologies for Heat and Power from Biomass for energy and environmental, Proc. 9th Eur. Bioen. Conf., Vol. 2, s. 1399 (1996)
- [42] NEILSON E.C., LM: 2500 gas turbine modifications for biomass fuel operation, Biomass and Bioenergy, Vol.15, (3) s. 269, September 1998
- [43] KOBAYASHI M., NUNOKAWA, M., TOCHIHARA, Y., et al.: Demonstration Test Results of the Biomass Gasification Molten Carbonate Fuel Cell Power Generation Equipped with Multiple-Impurity Dry Gas Purification systém, Proceedings of the International Conference 16th European Biomass Conference & Exhibition, 2. – 6. June 2008, Valencia, Spain, (2005), s. 801-805. ISBN: 88-89407-58-1.
- [44] FIORENZA , G., BRINDISI, M., MOLINO, A., PETRONE, M.T.: Analysis of the Intergration of a Molten Carbonate Fuel Cell in Biomass Steam Gasification Pilot Plant, Proceedings of the International Conference 16th European Biomass Conference & Exhibition, 2. – 6. June 2008, Valencia, Spain, (2005), s. 806-812. ISBN: 88-89407-58-1.
- [45] NAJSER, J.: Zplyňování dřeva pro kogeneraci, Disertační práce, TU-VŠB Ostrava, 2009
- [46] CHRZ, V. a kol., Zplyňování dřevního odpadu pro náhradu ušlechtilých paliv a výrobu elektrické energie, ČEA Praha, 1997.
- [47] FAO Forestry Department Paper: Wood gas as engine fuel; FAO 1986, ISBN 92-5-102436-7
- [48] Firemní podklady (TEDOM, JENBACHER, DAGGER.cz)
- [49] TSCHALAMOFF, T.: Untersuchungen zum Holzgasbetrieb von Otto-Gasmotoren im Leistungsbereich 100....2000kW. IEA Seminar IC Engines for LCV-gas from biomass gasifiers, Zurich, (1997)
- [50] AZNAR, M.P., CORELLA, J., DELGADO, J.; LAHOZ, J.: “Improved Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed with Commercial Steam Reforming Catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, (1), pp. 1–10, (1993).
- [51] BRANDT, P., HENRIKSEN, U.: Decomposition of Tar in Gas from Updraft Gasifiers by Thermal Cracking. Proceedings of 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, London, James & James (Science Publishers) Ltd., (June 5-9, 2000).
- [52] MARŠÁK, J., SKOBLIA, S.: Uplatnění katalyzátorů při odstraňování dehtu ze zplyňování katalyzátorů, *Chem. Listy* 96, 813-820, (2002).

- [53] SUTTON, D. et. al.: Review of literature on catalysts for biomass gasification, Fuel Processing Technology 73, 155-173, (2001).
- [54] CORELLA, J., TOLEDO, J.M., PADILLA, R.: Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidised Bed: Which is Better? Energy & Fuels, 18, 713 -720, (2004).
- [55] DEVI, L., CRAJE, M. et. al.: Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization, Applied Catalysis A: General 294, 68-73, (2005).
- [56] DELGADO, J., AZNAR, M.P, CORELLA, J.: Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from A Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 3637-3643, (1996).
- [57] DAYTON, D.: A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction, Milestone Completion Report, NREL/TP -510 -32815, Colorado, USA, (December 2002).
- [58] PEREZ, P.; AZNAR, M. P.; CABALLERO, A. J.; GILL, J.; MARTIN, J.A.; CORELLA J.: Hot Gas Cleaning and Upgrading with a Calcined Dolomite Located Downstream a Biomass Fluidized Bed Gasifier Operating with Steam-Oxygen Mixtures. Energy Fuels, 11, 1194, (1997).
- [59] LISÝ, M: Možnosti degradace vysokých uhlovodíků, vznikajících při zplyňování biomasy, pomocí dávkování vápence do reaktoru, Acta Mechanica Slovaca, Sjf TU Košice, ISSN 1335-2393, (2004).
- [60] BOERRIGTER, H., v. der DRIFT, A. et al.: Integrated Biomass Gasification and Gas Cleaning Facility; ECN Pilot-Plant for Biomass Research, Presented at „The 2nd World Biomass Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection“, Rome, Italy, (10-14 May 2004)
- [61] Citováno z:Wikipedie, Otevřená encyklopedie, Aktivní uhlí,
http://cs.wikipedia.org/wiki/Aktivn%C3%AD_uhl%C3%AD, citováno 9.2.2009
- [62] SKOBLJA, S., KOUTSKÝ, B., MALECHA, J.: Fluidní zplyňování biomasy a odpadů procesem BIOFLUID. Sborník,I. Konference absolventů kurzů ČŽV, s. 68 (2000)
- [63] Citováno z: Studijní podpora pro studenty FCH.
<http://www.fch.vutbr.cz/home/klucakova/web8.doc>, citováno 10.11.2008.
- [64] BRDIČKA, DVOŘÁK: Základy fyzikální chemie, Academia Praha, 1977
- [65] KRAUS, M., SCHNEIDER, P., BERÁNEK, L.: Chemická kinetika pro inženýry, SNTL PRAHA, 1978, 04-621-78
- [66] KLOUDA, P.: Fyzikální chemie, studijní text pro SPŠCH, 2. vydání, Ostrava 2002, ISBN 80-86369-06-4
- [67] ZAORÁLKOVÁ, Z.: Didaktika reakční kinetiky, Diplomová práce MÚ Brno, 2000, citováno z http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/Zdena/reakcni_kinetika/10.html, citováno 12.11.2008
- [68] Citováno z: Studijní podpora pro studenty Biologické fakulty, Jihočeské university v Českých Budějovicích, [http://rum.bf.jcu.cz/public/fyzikala/texty_opravene/11-ReaknikinetikaII\(opraveno\)r.doc](http://rum.bf.jcu.cz/public/fyzikala/texty_opravene/11-ReaknikinetikaII(opraveno)r.doc), citováno 12.11.2008
- [69] HORÁK, J: Technická heterogenní katalýza, skriptum VŠCHT v Praze, SNTL PRAHA, 1972, 05-043-43

- [70] MOORE, W.J.: Fyzikální chemie, SNTL, Praha 1979
- [71] GARCIA, L., FRENCH, R., CZERNIK, S.: CHRONET, E.: Catalytic Steam Reforming of Bio-oils for the Production of Hydrogen: Effect of Catalyst Composition. *Applied Catalysis A: General* 201 (2000), 225-239. Elsevier
- [72] ROSS, J. R. H., STELL, M. C. F., ZENI-ISFAHNI, A.: Evidence for the Participation of Surface Nickel Aluminate Sites in the Steam Reforming of Methane over Nickel/alumina Catalysts. *Journal Catalyst* 52 (1978) 280÷290, Elsevier
- [73] SIMMEL, P.: Catalytic hot gas cleaning of gasification gas, VTT 1997– Phd. thesis, ISSN 1235-0621, (1997).
- [74] GUSTA, E., DALAI, A.K, UDDIN, M.A., SASAOKA, E.: Catalytic Decomposition of Biomass Tars with Dolomite, Revised Manuscript, *Energy&Fuel*, downloaded from <http://pubs.acs.org> on March 27, 2009
- [75] ORDORICA, J.M.A., CABANILLAS, A.: Methods to Reduce Tars Production during the Gasification Proces, citováno z: www.mam.gov.tr/bigpower/Workshop2/16.ppt, 24.3.2009
- [76] MYRÉN, C., HÖRNEL, Ch., BJÖRNBOM, E., SJÖSTRÖM, K.: Catalytic tar decomposition of biomass pyrolytic gas with combination of dolomite and silica, *Biomass and Bioenergy* 23 ,217-227, (2003).
- [77] DEVI, L et al.: Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. *Renewable Energy* 30 (2005) 565–587
- [78] CORELLA, J., NARVAÉZ, I., ORÍO, A.: Criteria for Selection of Dolomites and Catalysts for Tar Elimination from Biomass Gasification Gas; Kinetic Constants, New Catalysts for Clean Environment, the 2nd symposium of VTT Research Programme on Chemical Reaction Mechanisms, Espoo, (29.-30. January 1996).
- [79] ESPENÄS, B.G., WALDHEIM, L.: Advanced gasification of biomass: Upgrading of the crude gasification produkt gas for electricity and heat generation. Report TPS 96/17, Termiska Processer AB, Sweden, (1996).
- [80] SIMELL, P.A., HIRVENSALO, E.K., SMOLANDER, V.T, KRAUSE, A.O.I: Steam Reforming of Gasification Gas Tar over Dolomite with Benzene as a Model Compound, *Ing. Eng. Chem. Res.* (1999), 38, 1250-1257
- [81] SIMELL, P.A., HAKALA, N.A.K., HAARIO, H.E., KRAUSE, A.O.I.: Catalytic Decomposition of Gasification Gas Tar with Benzene as the Model Compound, *Ing. Eng. Chem. Res.* (1997), 36, 42-51
- [82] McINTOSH, R.M., SHARP, J.H., WILBURN, F.W.: The thermal decomposition of dolomite, *Thermochemica Acta*, 165, pp. 281-296, (1990).
- [83] ORÍO, A.; CORELLA, J.; NARVAEZ, I.:“Characterization and Activity of Different Dolomites for Hot Gas Cleaning in Biomass Gasification,” in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Vol. 2. Edited by A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock. London: Blackie Academic & Professional, pp. 1144–1157, (1997).
- [84] ORÍO, A.; CORELLA, J.; NARVAEZ, I.: Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36/9, 3800 - 3808, (1997).
- [85] Citováno z : Systematická mineralogie,
http://www.dictor.net/zaloha_sasa/miner_skripta/system_min/dolomit.php, (15.6.2006)

- [86] HEHL, M., HELMRICH, H., SCHUGERL, K.: Dolomite Decomposition in a High Temperature Fluidized Bed Reaktor., Chem. Technol. Biotechnol. 1983, 33A, 730-737.
- [87] Shorter Communications: Predicting the rate of thermal decomposition of dolomite, Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 23, pp. 5229 -5232, (1996)
- [88] WIEDEMANN, H.G., BAYER, G.: Note of the thermal decomposition of dolomite, Thermochimica Acta, 121, 479 - 485, (1987).
- [89] BOYTON, R.S.: Chemistry and Technology of Lime and Limestone, pp. 159-170, Willey, N.York, USA, (1980).
- [90] TARALAS, G.: Catalytic Steam Cracking of n-Heptane with Special Reference to the Effect of Calcinated Dolomite, Ind. Eng. Chem. Res, (1996), 35, 2121-2126.
- [91] OTSUKA, R.: Thermochim. Acta, 100 (1986)
- [92] HASHIMOTO, H., KOMAKI, E., HAYASHI, F. UEMATSU, U.: Solid State Chem., 33, (1980)
- [93] CACERES, P.G., ATTIOGBE, E.K.: Thermal Decomposition of Dolomite and the Extraction of Its Constituents. Minerals Engineering, Vol. 10, No. 10, pp. 1165-1176, © 1997 Published by Elsevier Science Ltd, (1997).
- [94] SAMTANI, M., DOLLIMOREY, D., WILBURN, F.W., ALEXANDER, K.: Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide, Thermochimica Acta 367±368 (2001).
- [95] WANG, L.K., HUNG, Y.T., SHAMMAS, NK.: Handbook of Environmental Engineering – Advanced Psysicochemical Treatment Technologies, Volume 5, Humana Press Inc., New Jersey, ISBN 978-1-58829-860-7, (2007)
- [96] GARCÍA-LABIANO, F., ABAD, A., DE DIEGO, L. F., GAYÁN, P., ADÁNEZ, J.: Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations, Chemical Engineering Science, Volume 57, Issue 13, July 2002, Pages 2381-2393
- [97] BORGWARDT, R. H.: Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles. A.I.Ch.E. Journal, 31, str. 103–111, 1985.
- [98] RAO, T. R., GUNN, D. J., BOWEN, J. H.: Kinetics of calcium carbonate decomposition. Chemical Engineering Research and Design, 67, 38–47, 1989
- [99] INGRAHAM, J. R., MARIER, P.: Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate. Canadian Journal of Chemical Engineering, 41, 170–173, 1963.
- [100] KHINAST, J., KRAMMER, G. F., BRUNNER, CH., STAUDINGER, G.: Decomposition of limestone: The influence of CO₂ and particle size on the reaction rate. Chemical Engineering Science, 51, 623–634, 1996
- [101] CHRZ V., LISÝ M., OCHRANA L., SKOBLIA S.: Vysokoteplotní filtr se sesuvným ložem zrnitého materiálu, časopis Energetika, 2/56/2006, str. 60 – 63, ČSZE Praha, ISSN 0375-8842
- [102] NAJSER J.: Návrh technologie vysokoteplotního čištění energoplynu, Sborník přednášek ze semináře "Energie z biomasy IV." VUT Brno, (7. – 8. 12. 2005) ISBN 80-214-3067-2

- [103] SKOBLIA, S., MALECHA, J., KOUTSKÝ, B.: Vysokoteplotní úprava syntézního plynu, Sborník přednášek ze semináře "Energie z biomasy IV." VUT Brno, (7. – 8. 12. 2005), ISBN 80-214-3067-2
- [104] SOLICH, M., SKOBLJA, S., KOUTSKÝ, B., MALECHA, J.: Možnosti vysokoteplotního odstraňování sulfanu při zplyňování biomasy a alternativních paliv. Sborník přednášek ze semináře "Energie z biomasy IV." VUT Brno, (7. – 8. 12. 2005), ISBN 80-214-3067-2
- [105] HARTMAN, M., SVOBODA, K., TRNKA O., VESELÝ V.: Odsiřování horkého generátorového plynu tuhými sorbenty, Chem. Listy 93, 99 - 106 (1999)
- [106] PARTANEN, J. et al.: Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part I: the effect of temperature, gas atmosphere and absorbent quality, Fuel 84, 1664–1673, (2005).
- [107] PARTANEN, J. et al.: Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part II: importance of calcium hydroxychloride, Fuel 84, 1674–1684, (2005).
- [108] KADLEC, K.: Snímače průtoku – principy vlastnosti a použití (část 1), Článek v časopise Automa 10/2006, str. 5-9, Citováno z. <http://www.odbornecasopisy.cz/download/au100605.pdf>, citováno 15.3.2009
- [109] KADLEC, K.: Studijní materiály VŠCHT v Praze k předmětu Měřicí technika, Citováno z: http://web.vscht.cz/kadleck/aktual/MT_INaRP/MT-INFaRP08_Prutok.pdf, (15.4.2009)
- [110] ORLÍKOVÁ, S.: Měření průtoku tekutin – principy průtokoměrů, Citováno z: http://www.elektrorevue.cz/clanky/01049/index.html#_Zpusoby_mereni_prutoku, citováno 19.4.2009
- [111] KADLEC, K.: Snímače průtoku – principy vlastnosti a použití (část 2), Článek v časopise Automa 11/2006, str. 24-29, Citováno z. <http://www.odbornecasopisy.cz/download/au110624.pdf>, citováno 15.3.2009
- [112] KADLEC, K.: Snímače průtoku – principy vlastnosti a použití (část 3), Článek v časopise Automa 12/2006, str. 30-34, Citováno z. <http://www.odbornecasopisy.cz/download/au120630.pdf>, citováno 15.3.2009
- [113] Firemní materiál fy. Mattech
- [114] POLESNÝ, B a kol.: Termodynamická data pro výpočet tepelných a jaderných energetických zařízení, Skriptum VUT v Brně, Ediční středisko VUT, 1990, ISBN 80-214-0160-5
- [115] BERÁNEK, J., SOKOL, D.: Fluidní technika, SNTL Praha, 1961
- [116] Citováno z: Databanka fyzikálních dat organických látek a technických plynů-FYDAT <http://home.tiscali.cz:8080/cz050233/fydat.htm>, citováno – 12.3.2009
- [117] MÍKA, V.: Základy chemického inženýrství II, SNTL Praha, 1981, 04-605-81
- [118] CHRZ, V., LEDECKÝ, J., BRÁDLER, O.: Projekt EUREKA – HOGLIF OE 146. Horký filtr na čištění plynu vyrobeného zplyňováním tuhých paliv od vysokomolekulárních pyrolýzních produktů, sloučenin síry, chloru a fluoru. Zpráva ATEKO Hradec Králové a.s. č. 70060-Z-PI-0916
- [119] DOHNAL, J.: Základní pochody chemické a potravinářské výroby, Pochody hydraulické, Skriptum ČVUT, SNTL, Praha, 1966
- [120] HÁLA, E., REISER, A.: Fyzikální chemie II, Academia 1971

- [121] ENENKL, V.: Termomechanika, Skriptum VUT v Brně, Ediční středisko VUT, 1966, 55-570-66
- [122] Firemní prospekty firmy Kanthal
- [123] KUBÍČEK, J: Vypírání dehtu v kontextu úpravy generátorového plynu pro jeho využití ve spalovacím motoru. Disertační práce, VUT Brno, (2006)
- [124] SKOBLIA, S., MALECHA, J., KOUTSKÝ, B.: Zpráva o měřeních na fluidním reaktoru na VUT Brno ve dnech 19. a 20. května 2004, interní zpráva VŠCHT při řešení projektu EUREKA
- [125] Citováno z: <http://www.authorstream.com/Presentation/Reinardo-49782-TecEcoEco-CementConcretes011105-TecEco-Eco-Cement-Concretes-Abatement-Sequestration-Waste-Utilization-Built-Environment-cemen-Education-ppt-powerpoint/> (15.4.2009)
- [126] BASU, P.: Combustion and Gasification in Fluidized Beds, CRC PRESS BOOK, Taylor & Francis Group, Boca Raton, ISBN 0-8493-3396-2, (2006)

Příloha č. 1

Material (Name)	Composition (wt%)						Space Time/ velocity	Operating Temp (°C)	Feedstock composition	X _{tar} (%)	References
	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CO ₂					
Dolomite Norte	20,9	30,9	1,7	0,5	0,6	45,4	0,079-0,32 kg/h/Nm ³ (1800-7200 l/h)	800-880 840-912	Pine; S/B = 1,1 @ 450-780C	60-99	Delgado, et al. 1996
Calcite Morata	0,6	53,0	2,7	0,8	1,0	41,9				70-99	Delgado, et al. 1997
Magnesite Navarra	47,1	0,7	-	-	-	52,0				10-99	
Finnish dolomite	18,3	26,6	5,4	2,1	1,1	42	550-1150 kgcat*/h/kmol	750-900	C ₆ H ₆ (50-500ppm) in N ₂ + CO ₂ (0,06-10 vol%)		Simell, et al. 1997
Limestone	0,33	55,3	0,38	0,076	0,074		1-7 s	720-790	Pet. Distillation resid. Coke over tar; coal tar	20-99	Garcia, et al. 1999
Dolomite Norte	18,7	32,2	3,3	0,12	0,06	45,5	0,23-0,39 s	780-920	Pine gasification, ER%0,2-0,5	78-91	Orio et al. 1997
Dolomite Chilches	17,5- 19,0	29,7- 31,3	3,2	0,74- 0,80	1,19	47,4		780-920		87-97	
Dolomite Malaga	21,2	30,6	-	0,01	0,40	47,3		780-920		71-92	
Dolomite Sevilla	21,5	30,5	-	0,01	0,6	47,2		780-920		91	
Dolomite Malaga	21,2	30,6	-	0,01	0,40	47,3	0,05-0,25 kg/h/m ³	840	pine gasification: (H ₂ O+O ₂)/biomass = 0,7-1,6; H ₂ O/O ₂ = 2-3	75-96	Perez et al.1997
DN-34					γ 100		1500-2500l/h	650 amd 815	Synthetic tar in He/H ₂ O	20-90	Gebhard, et al. 1994
Dolomite Malaga	21,2	30,6	-	0,01	0,40	47,3	0,95-1,55 s	795-835 In gasifier bed	Pine +3% dolomite: (H ₂ O+O ₂)/biomass = 0,7-1,2; H ₂ O/O ₂ = 2-3	75	Olivares et al. 1997
Olivine Magnolithe GmbH	48- 50		39-42	8-10			0,1-1,25 kg/h/m ³	700-820 In gasifier bed	Almond shells S/B=0,5-1 T=700-820	~90	Rapagna et al.2000

